



**Frederico Correia de Carvalho Nunes
Fonseca**

Tese de Mestrado em Engenharia Física

**Fabrico de sensores UV em membranas
de Parileno-C para aplicações de pele
eletrónica**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Co-Orientadora: Joana Vaz Pinto, Professora Auxiliar
Convidada, Faculdade de Ciências e Tecnologia

Co-Orientadora: Joana Sofia Pereira Neto, Investigadora
de Pós-Doutoramento, Faculdade de Ciências e
Tecnologia



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2019

Fabrico de sensors UV em membranas de Parileno-C para aplicações de pele eletrónica

Copyright © Frederico Correia Carvalho Nunes Fonseca, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa. A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação,

*"Far better it is to dare mighty things, to win
glorious triumphs, even though checkered by
failure... than to rank with those poor spirits who
neither enjoy nor suffer much, because they live
in a grey twilight that knows not victory nor defeat."*

-Theodore Roosevelt

AGRADECIMENTOS

O trabalho apresentado neste documento apenas foi possível devido ao incondicional e nunca hesitante apoio de certas pessoas.

Em primeiro gostaria de agradecer às minhas duas orientadoras, a Professora Joana Pinto e a Investigadora Joana Neto e ainda à estudante de doutoramento Sofia Ferreira cuja ajuda, orientação e paciência mostrada para comigo durante a execução deste trabalho foi, sem dúvida, o melhor acompanhamento que poderia ter pedido.

Gostava de agradecer em segundo lugar aos meus pais e à minha avó pelo apoio incondicional mostrado nas alturas em que estava feliz e nas alturas menos felizes não só desta tese, mas de toda a minha vida académica. Deixo também uma nota de agradecimento ao meu avô, que apesar de já não se encontrar entre nós, sempre foi um dos meus melhores amigos e maiores apoiantes. Espero ter deixado todos orgulhosos de mim da mesma maneira que eu me orgulho de ser da família deles.

Agradeço também à minha namorada, Beatriz Simões, por todas as vezes que me ouviu a desabafar frustrações e problemas da faculdade e que nunca deixou de me apoiar, de me ouvir e de me tranquilizar. Não conseguiria ter chegado onde estou sem ela.

Uma nota de agradecimento é também necessária ao meu grupo de amigos, Gonçalo Lourenço, Tiago Saraiva, Gonçalo Martins, Ricardo Santos, Francisco Araújo, Marco Nunes, José Moniz e Luís Gaspar, que através de noites a jogar Playstation, jantares e saídas sempre me ajudaram a espairecer.

Um agradecimento também aos meus amigos da faculdade, tais como, Duarte Carreira, Marcelo Moraes, Pedro Gonçalves, Filipe Vidigal, Patrícia Catalão, Beatriz Pereira, Ana Duarte, André Gabriel, Manuel Silva, Patrícia Lopes, Carolina Martins, entre muitos outros que animaram todos os dias do tempo que passei na instituição que é a FCT-UNL.

Agradeço também à minha família académica, Ruben Aguincha, Júlia Mallen, Afonso Lavado e Ana Cláudia Onofre (ainda que não oficialmente), por me terem mostrado como estar lá para os outros e como melhor os apoiar e incentivar a continuarem.

É também necessário referir o grupo do CENIMAT, composto por Leonor Duarte, Catarina Silva, João Tavares, Linda Câmara que para bem ou para mal sempre esteve lá para todos os membros e se mostrou unido para todas as adversidades que qualquer um de nós se deparou.

Por último gostaria também de agradecer à instituição que é a FCT-UNL, por todas as experiências, boas ou más, que preencheram os passados anos da minha vida. Foi graças a elas que sou a pessoa que sou neste momento e olhando para trás não mudaria nenhuma delas. Existem muitas histórias passadas nesta instituição que nunca me irei esquecer. Nela ganhei amigos e perdi amigos, apaixonei-me, sofri, delirei, diverti-me, alegrei-me, magoei-me, frustrei-me, ou seja, nela vivi e sou uma pessoa melhor por isso.

ABSTRACT

This work shows the production of UV sensors in an ultra-thin polymeric membrane, Parilene-C, as well as to study the sensibility and limits of such a device.

This project arises from the present need of evolution of the medical devices that are used by the general population, in order to make these less intrusive and more comfortable, while taking advantage of advances in materials and technology.

During this project it was necessary the fabrication and characterization of the UV sensors. Through several different processes of deposition (of material) and lithography, interdigital electrodes of aluminium were produces, with different spacing, where it was then deposited the zinc oxide (ZnO). This project comprised the test of three different types of ZnO (waste, nanowires and nanoparticles) and also, some variations within each type with the objective of manufacturing the most sensible sensor to UV light possible. For the characterization process a setup was built to facilitate the measurement of the electric current on the sensor while this was exposed to light from an UV LED ($\lambda=365$ nm) in a fixed position.

The results obtained proved that it is possible to create an UV sensor using Parilene-C as substrate and passivation layer. It was observed that the ZnO in nanoparticle form is able to function with the radiation that reaches the Earth's surface, from the Son. It is expected that with more optimization of the fabrication process and a circuit that is able to detect current changes to the nA scale it is possible to make a wearable device for the average person to wear to know the amount of UV rays that it is exposed.

RESUMO

Este trabalho é baseado na conceptualização e produção de sensores UV numa membrana polimérica ultrafina, Parileno-C, assim como no estudo da sensibilidade e limites de tal dispositivo.

Este projeto provém da presente necessidade de evolução de dispositivos médicos que são utilizados pela população em geral, de forma a que estes se tornem menos invasivos, intrusivos e mais confortáveis, aplicando avanços em materiais e tecnologias.

Durante o projeto foi necessária a fabricação e caracterização dos sensores UV. Através de diferentes processos de deposição de material e de litografia, foram produzidos elétrodos interdigitais de alumínio com diferentes espaçamentos onde depois foi depositado o óxido de zinco (ZnO). Este projeto incluiu o teste de três diferentes tipos de ZnO (*waste*, nanofios e nanopartículas) e de algumas variações dentro de cada tipo com o objetivo de produzir o sensor mais sensível à luz UV. Para a caracterização construiu-se um *setup* de forma a medir a corrente no sensor enquanto este era irradiado por um LED UV ($\lambda=365$ nm) numa posição fixa.

Os resultados obtidos provaram que é, de facto, possível criar um sensor UV usando o Parileno-C como substrato e encapsulamento. Verificou-se que o ZnO em forma de nanopartículas possui a capacidade de funcionar com a radiação que vem do Sol e irradia a superfície terrestre. É expectável que com alguma otimização do processo de fabricação e com um circuito capaz de detetar mudanças de corrente à escala do nanoampere seja possível fabricar um dispositivo *wearable* para uma pessoa comum usar de modo a saber a quantidade de radiação UV a que se encontra disposta.

ABREVIACÕES

NPs – Nanopartículas

NWs – Nanofios

LED – *Light Emitting Diode*

UV – Ultravioleta

CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

PVD – *Physical Vapor Deposition*

PVA – Polyvinyl Alcohol

1 CONTEÚDO

Agradecimentos.....	7
Abstract	9
Resumo.....	10
Abreviações	12
Lista de Figuras	15
Lista de Tabelas.....	16
2 Conceitos teóricos e Revisão bibliográfica	19
2.1 Parileno-C.....	19
2.2 Sensores UV	20
2.3 ZnO	22
3 Procedimento Experimental e Materiais.....	26
3.1 Deposição de PVA.....	26
3.2 Deposição de parileno-c por métodos de deposição química de vapores (CVD)	26
3.3 Deposição de metais por evaporação térmica (PVD)	28
3.4 Fotolitografia e <i>Wet Etching</i>	29
3.5 Deposição do ZnO.....	31
3.6 Encapsulamento	32
3.7 <i>Erosão Seca Reativa (Dry Etching)</i>	32
3.8 Processo de Peel-Off.....	33
3.9 Caracterização elétrica dos sensores.....	33
4 Resultados e Discussão.....	37
4.1 Sensores depositados em vidro	37
4.1.1 ZnO waste.....	37
4.1.2 Nanofios de ZnO	41
4.1.3 Nanopartículas (NPs) comerciais de ZnO	45
4.1.4 Comparação dos melhores resultados entre waste, NWs e NPs.....	46
4.2 Sensores fabricados em Parileno-C	47
4.2.1 Testes antes de encapsulamento	48
4.2.2 Testes após encapsulamento	49
4.2.3 Testes após <i>Peel-off</i>	51
4.3 Sensibilidade do sensor UV	53
4.3.1 Testes de sensibilidade	53
4.3.2 Teste de simulador solar	55

5	Conclusão e Trabalho Futuro	57
6	Bibliografia.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Diferentes estruturas químicas de alguns tipos de Parileno [1]	19
Figura 2-Exemplificação de como radiação UV pode causar cancro no ser humano [13]	21
Figura 3- a)Novo sensor desenvolvido pela empresa L'Oréal [17] b)Composição deste novo sensor [16].....	22
Figura 4- a, b)Demonstração do comportamento dos eletrões do ZnO quando expostos a luz UV e quando não expostos c)influência na produção de corrente elétrica [24]	23
Figura 5-Taxa de absorção de fótons, por parte de partículas de ZnO, tendo por base o seu comprimento de onda [30]	24
Figura 6-Ilustração da montagem experimental e os resultados obtidos no estudo sobre sensores fotossensíveis usando ZnO [32]	25
Figura 7-Ilustração do sistema de deposição de Parileno-C [35]	27
Figura 8-Relação entre a quantidade de Parileno evaporada e a espessura de Parileno depositado no substrato [6]	28
Figura 9-Sistema de deposição de alumínio via evaporação térmica resistiva [36]	28
Figura 10-Ilustração de um dos alinhadores utilizado no fabrico dos sensores UV [6]	29
Figura 11-Eschema do processo detalhado até ao final da erosão química.....	30
Figura 12-Bolacha de silício com eléctrodos de diferentes espaçamentos já padronizados.....	30
Figura 13-Equipamento usado para se fazer o processo de Dry Etching	32
Figura 14-Sensores depois de todo o processo de fabricação colocados sobre um vidro 10 x 10 cm	33
Figura 15-Exemplificação da imagem da câmara onde se observa o contacto entre as pontas de prova e as bandas condutoras dos sensores	34
Figura 16-Ilustração do Agilent 4155C [42]	34
Figura 17-Ilustração e especificações do LED usado na criação da luz UV [43]	35
Figura 18-Ilustração da montagem final dentro da cabine de prova	36
Figura 19-Resposta da corrente com a variação da quantidade de solução de ZnO waste nos sensores UV.....	38
Figura 20-Gráfico com solução 50 g/L de ZnO waste aplicada a eléctrodos com diferentes espaçamentos.....	40
Figura 21-Gráfico com nanofios sujeitos a 3 temperaturas diferentes de annealing: 300 °C, 500 °C e 700 °C.....	41
Figura 22-Sensores com NWs de annealing, da esquerda para a direita, a 300, 500 e 700 °C...42	

Figura 23-Gráfico com a resposta à exposição a luz UV por parte dos nanofios sujeitos a annealing a 400, 500 e 600 °C	43
Figura 24-Resultados dos testes efetuados em dois sensores com dois espaçamentos diferentes que continham NWs que sofreram annealing a 400 °C.....	44
Figura 25-Resultados dos testes da solução de nanopartículas comerciais de ZnO em substrato de vidro para elétrodos de diferente espaçamento e com diferentes quantidades de ZnO-NPs	45
Figura 26-Comparação entre os melhores resultados dos três tipos de ZnO testados	46
Figura 27-Gráfico do valor das resistências apresentadas por cada tipo de ZnO (waste, NWs, NPs) com o decorrer do tempo	47
Figura 28-Diferentes testes feitos com a solução de ZnO-NPs antes do encapsulamento.....	48
Figura 29-Comparação dos diferentes resultados após o encapsulamento	50
Figura 30-Resultados dos testes efetuados nos elétrodos de espaçamento de 100 µm após Peel-Off	51
Figura 31-Comparação de valores de corrente antes e depois do procedimento de encapsulamento e Peel-off	52
Figura 32-Sensores após o Peel-Off	53
Figura 33-Resistência normalizada dos sensores antes de se fazer o encapsulamento e após o encapsulamento e o Peel-off.....	54
Figura 34-Resultado do teste do simulador solar	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Resultados dos primeiros testes da solução de ZnO waste com diferentes concentrações e quantidades de solução de ZnO waste	39
Tabela 2-Resultados dos testes da solução de ZnO waste em sensores com diferentes espaçamentos entre elétrodos.....	40
Tabela 3-Resultados dos testes dos diferentes NWs	43
Tabela 4-Resultados do teste efetuado sobre sensores com elétrodos com diferentes espaçamentos e com NWs de ZnO que sofreram annealing a 400 °C.....	44
Tabela 5-Resultados dos testes feitos a diferentes quantidades de NPs depositadas em sensores de diferentes espaçamentos	46
Tabela 6-Resultados obtidos dos testes dos sensores em substrato de Parileno-C.....	49

Tabela 7-Testes feitos em sensores após o encapsulamento	50
Tabela 8-Resultado de testes após Peel-off	52
Tabela 9-Valores de resistência registrados durante a exposição à luz UV antes do encapsulamento e após o Peel-off	54

2 CONCEITOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo será dedicado à introdução de conceitos teóricos necessários para a melhor compreensão do funcionamento de sensores de radiação UV e a sua aplicação em membranas finas de Parileno-C.

2.1 PARILENO-C

O Parileno, consiste num polímero Poly-para-xylylene. Existem múltiplas variações deste material dependendo da sua forma química e das suas terminações como se pode ver esquematizado na Figura 1.

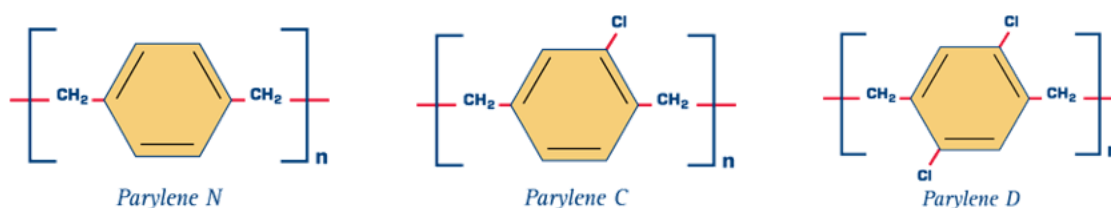


Figura 1-Diferentes estruturas químicas de alguns tipos de Parileno [1]

Como é possível observar na Figura 1, a diferença do material Parileno-N, Parileno-D, e Parileno-C consiste na quantidade de átomos de Cloro existentes na estrutura comum a todos os tipos de Parileno. Assim, no caso particular do Parileno-C, é constituído por um átomo de cloro (Polychloro-para-xylylene) no anel benzeno.

Este trabalho foca-se na possível utilização do material Parileno-C como substrato de sensores UV, tirando partido da possibilidade de se obterem membranas ultra-finas conformáveis e adaptáveis que são aptas para serem aplicadas em aplicações do tipo de pele eletrónica. Devido às suas capacidades de flexibilidade, isolamento, ser mecanicamente robusto e quimicamente inerte, possuir uma baixa permeabilidade, capacidade de sustentar altas temperaturas e o facto de não ser prejudicial para a saúde e para o ambiente, ou seja ser biocompatível, cada vez mais se recorre a este tipo de polímeros[1]–[3].

Este material é usualmente depositado através de processos de deposição química e vapores, CVD-*Chemical Vapor Deposition*. Este tipo de processos provoca a deposição do material pretendido através do aquecimento do mesmo até ao ponto de fusão e consequente evaporação para o substrato. Recorre-se a este tipo de processo para garantir a correta e uniforme deposição de material sobre um *carrier*, normalmente uma bolacha de silício já depositada com Polyvinyl Alcohol (PVA), do qual depois se irá separar.

O uso do Parileno, em geral, já é bastante usual em diversas indústrias. Apesar de não ser o mais comum polímero a sua utilização tem vindo a aumentar em áreas como a medicina, indústria aeroespacial, indústria eletrónica e automóvel [4][5]. A sua utilização nestas áreas é circunscrita a isolamento de componentes bastante sensíveis. Devido a suportar altas temperaturas, não ser condutor, ser flexível, ser bio e eco compatível, ter um baixo nível de porosidade e ser de deposição razoavelmente simples estas indústrias já apostam no uso deste material.

Já foram fabricados sensores de temperatura recorrendo à utilização de Parileno-C, apesar da aplicação e o processo de fabricação ser diferente do que será usado neste trabalho, chegou-se à conclusão de que de facto o Parileno-C seria uma escolha viável para servir como isolamento de tais sensores [6]–[8].

Mais relacionado com o trabalho presente, o uso do Parileno-C para este tipo de fins já foi explorado pelo ex-aluno Vasco Caniça que no seu trabalho de tese de mestrado recorreu ao Parileno-C como substrato para componentes elétricos, entre eles sensores UV [6]. É no âmbito do aprofundamento do trabalho já realizado que se insere esta tese.

2.2 SENSORES UV

Os sensores UV são cada vez mais utilizados para a prevenção de cancro da pele que se encontra entre as formas de cancro mais comuns atualmente, sendo a sua causa número um a exposição em demasia a radiação UV [9][10].

Existem vários tipos de sensores UV, como os resistivos ou, os capacitivos, por exemplo, sendo estes, cada vez mais utilizados nos campos da medicina, para prevenção de doenças [11][12]. Para maximizar o conforto durante a realização de exames médicos tem-se verificado um aumento na pesquisa e fabricação de sensores cuja aplicação é diretamente na pele ou em roupa. A este tipo de sensores dá-se o nome de *Wearables*. Muitos dos sensores que integram esta categoria, incluindo o que será desenvolvido durante este projeto, têm como função a monitorização de certos parâmetros fisiológicos ou fatores externos que possam afetar a saúde do ser humano que os usa, tendo assim uma função de prevenção e não tratamento.

Sem este tipo de sistema de prevenção, em dias de níveis perigosos de radiação UV, esta incide sobre as células da pele humana danificando as cadeias de ADN que as constituem. Este dano por sua vez pode ter como consequência o mal funcionamento do sistema de restauro/reparo do ADN, provocando assim uma proliferação de células que não se conseguem reparar ou autodestruir, células essas que constituem tumores. A Figura 2 exemplifica esta interação e o processo de formação de tumores.

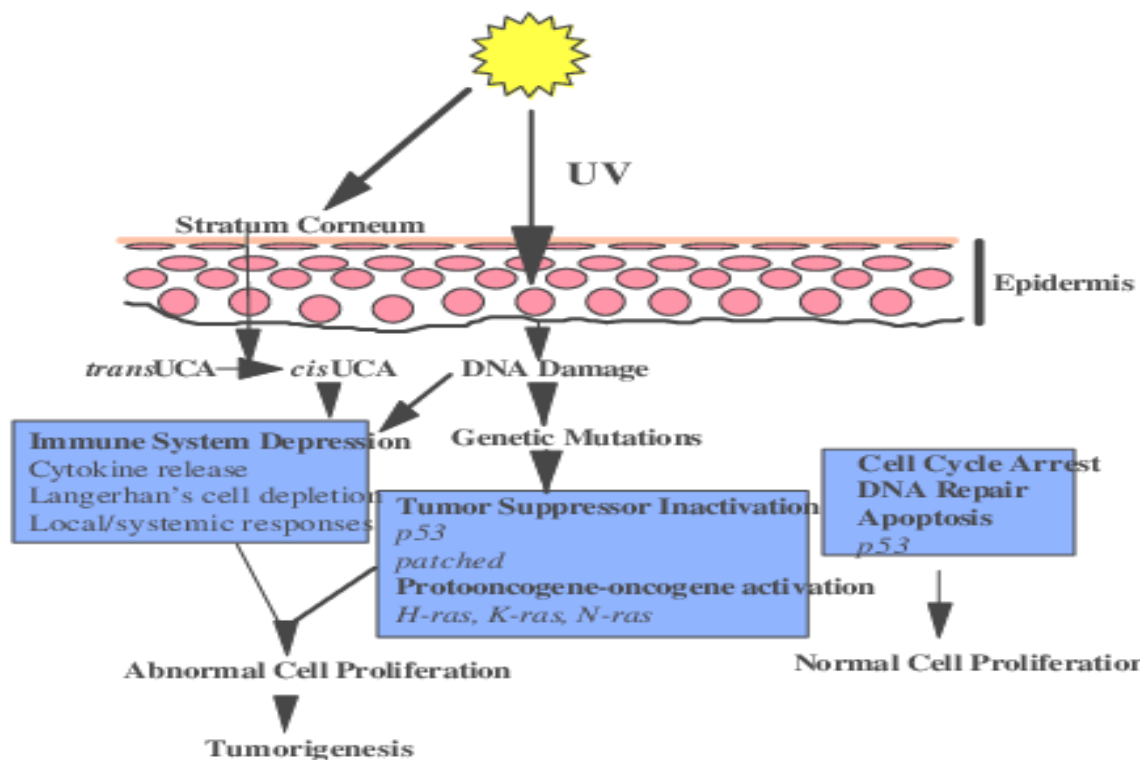


Figura 2-Exemplificação de como radiação UV pode causar cancro no ser humano [13]

Através da captação dos raios UV a que uma pessoa é exposta no seu dia-a-dia e à medição da quantidade desta exposição, pode-se prevenir a exposição excessiva a estes raios e consequentemente prevenir danos causados pelos mesmos.

Num futuro não muito distante poderão ser feitos estudos sobre a quantidade de exposição à radiação UV a que cada pessoa está sujeita e a probabilidade de cancro, tendo em conta a sua localização geográfica.

Devido a cada vez mais se recorrer a este tipo de sensores, o conceito de sensores UV é algo que não é novo ao mundo científico. Com a cada vez mais presente preocupação com a radiação UV e com os seus possíveis danos na pele os sensores UV estão cada vez mais inseridos na sociedade de hoje.

No ano de 2014 a empresa americana de nome Silicon Labs lançava a sua versão de um sensor de UV que se poderia transportar e este para além de medir o ritmo cardíaco e a oxigenação do sangue media também a quantidade de raios UV a que o utilizador já esteve exposto, chegando mesmo a avisar o utilizador quando este valor atingia níveis perigosos [14], [15].

No final do ano passado a empresa L'Oréal conseguiu suplantar os já mencionados dispositivos, anunciando a criação de um sensor UV que não necessitava de bateria e que na sua essência seria *wearable* [16], [17]. Na Figura 3 A é possível observar este novo sensor que será disponibilizado ao público geral, para já restrito aos Estados Unidos, ainda no presente ano de 2019. O design e funcionamento deste sensor encontra-se detalhado na Figura 3 B.

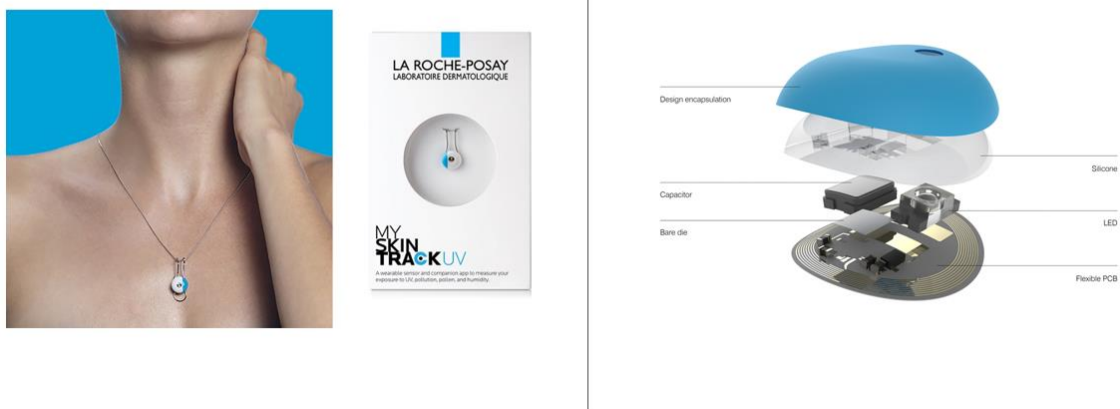


Figura 3- a)Novo sensor desenvolvido pela empresa L'Oréal [17] b)Composição deste novo sensor [16]

2.3 ZnO

Neste trabalho será usado como composto fotossensível ZnO, ou seja, óxido de zinco. Existem outras substâncias fotossensíveis à radiação UV, como por exemplo ligas metálicas de ZnO [18]–[20]. Apesar desta variedade de substâncias, decidiu-se recorrer ao ZnO, devido à correspondência perfeita entre os valores de comprimentos de onda que provocavam resposta no mesmo e os comprimentos de onda correspondentes à radiação UV [21].

O ZnO, é um dos vários tipos de óxidos inorgânicos que pode ser utilizado na fabricação de sensores UV. Este tipo de material já é utilizado em várias indústrias como por exemplo a indústria automóvel, química e bioquímica, entre outras [22]. O seu grande uso por bastantes indústrias é baseado no facto de ser uma substância não prejudicial para o ser humano nem para os seres animais, sendo que a única contraindicação é que pode ser prejudicial à vida aquática se exposto a ecossistemas aquáticos de dimensões pequena ou médias [22], [23].

No caso do ZnO, o sistema que permite a deteção de radiação UV é baseado na adsorção de moléculas de oxigénio na superfície da moléculas de ZnO [24]. Na ausência de luz UV, as moléculas de oxigénio que se encontram adsorvidas na superfície do ZnO vão captar um eletrão da banda de condução formando assim um ião de O_2^- . Este eletrão em falta na banda de condução provoca um aumento da resistência elétrica do ZnO [25][26].

Quando o ZnO é exposto a raios UV com uma energia superior ao seu hiato de energia, (*bandgap*), que corresponde à diferença entre a banda de valência e a banda de condução do ZnO, existe criação de pares eletrão-lacuna. As lacunas criadas irão progressivamente deslocar-se para a superfície e vão recombinar-se com o eletrão que tinha sido capturado pelas moléculas de oxigénio, causando a desadsorção das moléculas de oxigénio à superfície do ZnO.

A acumulação de eletrões na banda de condução do ZnO resulta num aumento de corrente elétrica sendo assim possível a deteção da radiação UV a que o mesmo está exposto. Os fotões que são inicialmente absorvidos pelo ZnO, provocando a criação de pares eletrão-lacuna são

provenientes da luz UV e por isso possuem um comprimento de onda com valores entre os 200 e 400 nm, ou seja, têm uma energia superior à energia de *bandgap* do ZnO, que à temperatura ambiente tem um valor entre 3,2 e 3,4 eV [21].

Ao associar esta informação com a razão teórica pela qual o ZnO pode ser usado neste tipo de sensores, conclui-se que os fotões que incidem no ZnO com este intervalo de comprimento de onda são aqueles cujo valor de energia corresponde à energia necessária para fazer com que o ZnO consiga recapturar o eletrão que tinha sido doado às moléculas de oxigénio, provocando a quebra na adsorção das mesmas. Isto significa que o valor de energia que os eletrões deste tipo de radiação possuem é igual ao valor da diferença de energia entre a banda de condução do ZnO e a banda de valência do oxigénio, ou seja, a energia de *bandgap*.

Este mecanismo encontra-se ilustrado na Figura 4, na qual é possível identificar as diferenças de comportamento dos eletrões pertencentes ao ZnO dependente se estão a ser expostos ou não a luz UV e a influencia que esse comportamento exerce na capacidade de produção de corrente elétrica por parte do ZnO.

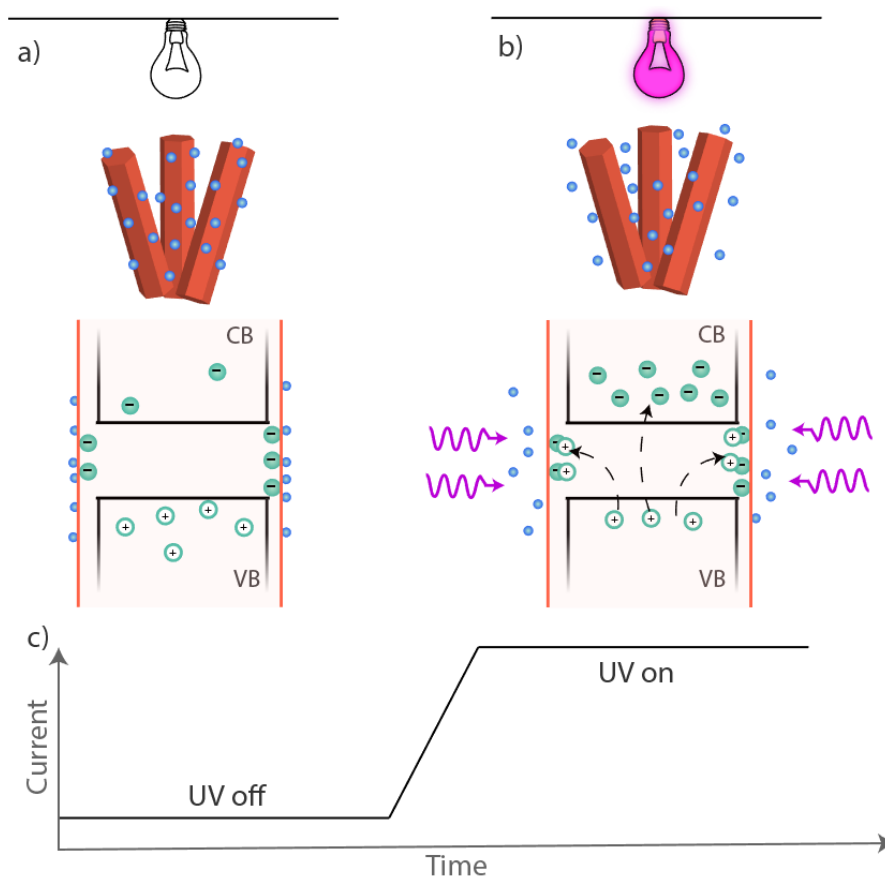


Figura 4- a, b) Demonstração do comportamento dos eletrões do ZnO quando expostos a luz UV e quando não expostos c) influência na produção de corrente elétrica [24]

A razão pela qual esta informação é relevante na prevenção de cancro da pele consiste no facto de a radiação UV corresponder a radiação cujos fotões possuem um comprimento de onda entre os valores de 100 e 400 nm. Dentro da radiação UV faz-se uma distinção entre três

possíveis tipos: UV-A cujos fótons possuem um comprimento de onda entre 320 nm e 380 nm , UV-B com fótons com comprimentos de onda a variarem entre 320 e 290 nm e UV-C, cujo comprimento de onda dos seus fótons se encontra limitado entre 290 e 100 nm [27], [28].

A radiação UV-C possui um comprimento de onda curto, e é a mais perigosa, mas como é completamente absorvida pela camada de ozono que envolve a Terra, não causa, portanto, problemas de saúde aos seres humanos. A radiação UV-B tem um comprimento de onda médio e apenas 10% desta radiação passa pela mesma camada responsável pela detenção da radiação UV-C. É também prejudicial à saúde humana, mas como os fótons deste tipo de radiação não conseguem penetrar na pele humana para além das camadas superficiais, os seus perigos são circunscritos a queimaduras e envelhecimento da pele. A radiação UV-A corresponde a 95% da radiação UV que incide na superfície terrestre. Ao contrário da UV-B, os fótons associados a este tipo de radiação conseguem penetrar nas camadas de maior profundidade da pele humana. Apesar de durante muito tempo se considerar que não causava danos, esta radiação nos passados anos tem sido cada vez mais estudada pelas suas ações na pele humana com o passar do tempo e cada vez mais tem sido ligada ao aparecimento de cancro da pele [9], [10], [27]–[29]

No que toca aos estudos feitos sobre o ZnO, estes são bastantes e extremamente detalhados, devido a este fator são conhecidas as gamas do comprimento de onda da radiação para o qual existe uma maior absorção por parte do ZnO.

Na Figura 5 depreende-se que os fótons com comprimento de onda compreendido entre os valores de 200 e 400 nm são os que maior taxa de absorção possuem quando se faz a exposição de partículas de ZnO ao espectro eletromagnético [30], [31].

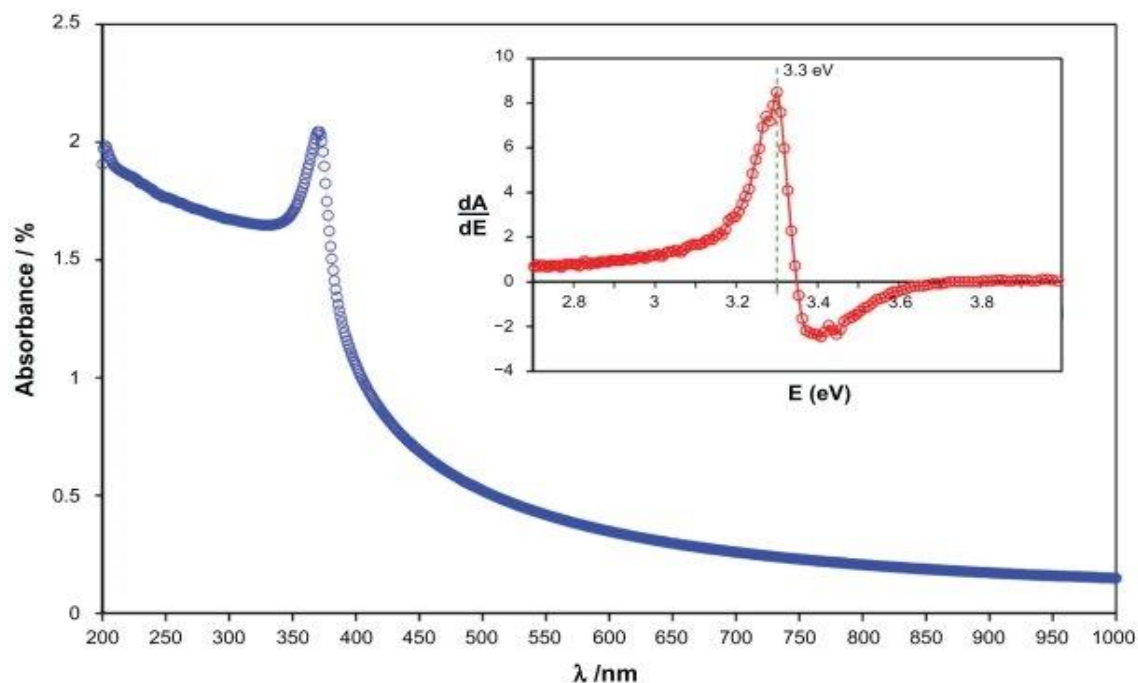


Figura 5-Taxa de absorção de fótons, por parte de partículas de ZnO, tendo por base o seu comprimento de onda [30]

Para além da figura apresentada que prova um aumento de corrente elétrica quando o ZnO é exposto a luz UV, já foram feitos alguns estudos para o fabrico de sensores fotossensíveis, a

radiação UV, recorrendo a ZnO. Um exemplo disto foi o estudo cuja montagem experimental e resultados se encontram apresentados na Figura 6.

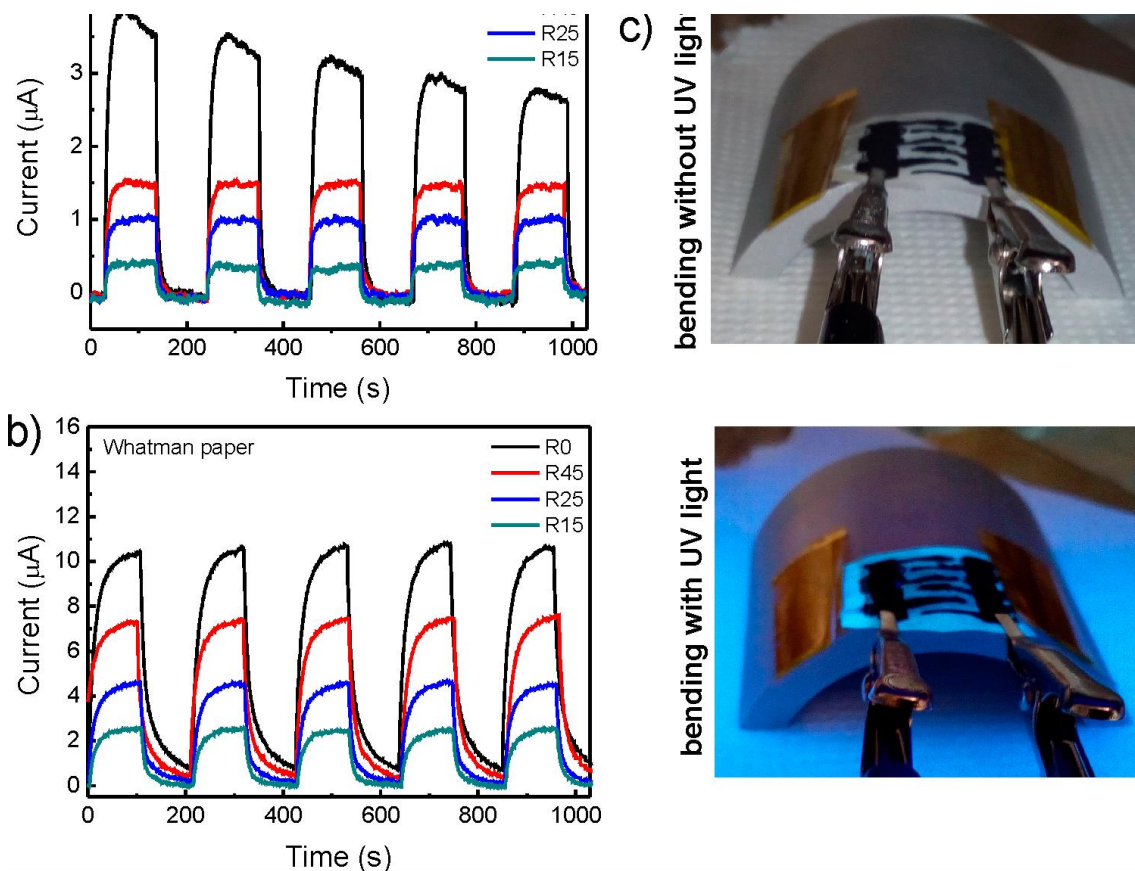


Figura 6-Ilustração da montagem experimental e os resultados obtidos no estudo sobre sensores fotossensíveis usando ZnO [32]

Na experiência ilustrada na Figura 6, estudou-se a variação da corrente elétrica com a exposição à luz UV gerada por sensores de ZnO, enquanto estes se encontravam dobrados. A legenda da figura (R0, R45, R25, R15) refere-se à identificação das amostras que tinha por base o raio da curvatura da amostra quando esta se encontrava exposta à luz UV.

Como é possível concluir pela observação da Figura 6, o ZnO presente nos elétrodos de grafeno tem um valor de corrente elétrica base que é superado quando se expõe o mesmo a uma lâmpada UV, conseguindo assim verificar-se, mais uma vez, que os fotões que o ZnO absorve em maior quantidade são da região UV e que devido a isso este material pode ser usado para criar sensores fotossensíveis.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MATERIAIS

Este capítulo será utilizado para a descrição de todos os processos envolvidos no fabrico e caracterização dos sensores UV utilizados. Serão também enumerados os materiais necessários para a execução dos mesmos e os processos são apresentados pela ordem de execução.

3.1 DEPOSIÇÃO DE PVA

Polyvinyl Alcohol (PVA), é um polímero biocompatível, biodegradável e hidrofílico que é bastante usado no fabrico de sensores *wearables* [33]. Devido à sua solubilidade em água foi utilizado como camada sacrificial para permitir a separação entre a membrana ultrafina de Parileno e a bolacha de silício. Para tal foi preparada uma solução de 5% de PVA em água destilada.

A deposição do PVA foi efetuada sobre bolachas de silício de modo a permitir separar a membrana ultrafina de Parileno-C mais facilmente permitindo, também, reutilizar bolachas de silício em futuras deposições.

O processo de deposição do PVA é feito com recurso a um *spinner*, que garante a uniformidade da distribuição do PVA através da aplicação de 1000 rotações por minuto durante 60 segundos. Após este processo de rotação, coloca-se a bolacha numa placa de aquecimento a 95°C durante 5 minutos.

3.2 DEPOSIÇÃO DE PARILENO-C POR MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPORES (CVD)

O processo de CVD foi usado para a deposição das membranas de Parileno-C que irão servir tanto como substrato como camada de encapsulamento dos sensores [34].

Para se executar a deposição de parileno recorreu-se ao sistema *Parylene Deposition System 2010 Labcoater 2*, cujo esquema de funcionamento se encontra na Figura 7.

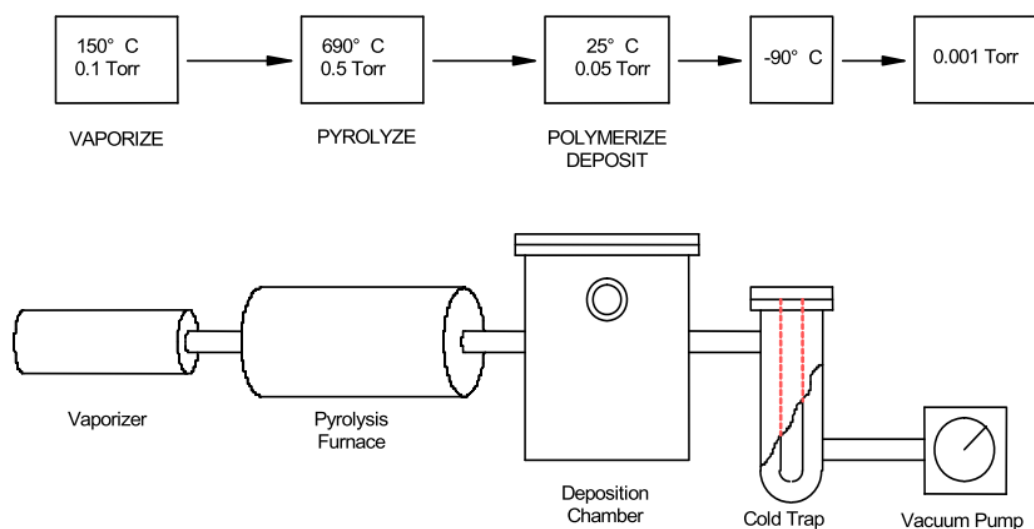


Figura 7-Ilustração do sistema de deposição de Parileno-C [35]

Como se pode observar na Figura 7, o equipamento é composto por uma série de câmaras, sistema de arrefecimento e um sistema de vácuo.

Existem 3 câmaras, a de vaporização, a de pirólise e a de deposição. A câmara de vaporização corresponde ao local onde se colocam os grãos de Parileno-C na forma de dímero que serão utilizados como material de partida. Esta câmara sofrerá um aquecimento a temperaturas de 175°C, promovendo a sublimação dos grãos de Parileno-C, que agora na forma gasosa, passam para a câmara da pirólise. Nesta câmara que se encontra a temperaturas de 690°C, as moléculas do dímero Parileno-c quebram as suas ligações químicas, passando à configuração de monómero.

Por último os monómeros de Parileno-c serão conduzidos, pelo sistema, para a câmara de deposição, que se encontra à temperatura ambiente, polimerizando em todas as superfícies [35].

O sistema possui ainda um sistema de arrefecimento *Chiller* que permite capturar moléculas de parileno não polimerizadas, impedindo assim que estas atinjam a bomba de vácuo e comprometam a mesma. Este sistema constitui a armadilha de dedo frio e encontra-se a uma temperatura de, aproximadamente, -90°C.

Todo o processo é efetuado em vácuo (a uma pressão de 8 mbar) para que não ocorra contaminação do Parileno-C que está a ser depositado [35]. A espessura da membrana obtida depende da massa de dímero inicialmente colocada.

Neste trabalho foram geralmente utilizadas 10 gramas de Parileno-C o que corresponde a uma membrana com cerca de 6 µm de espessura segundo a calibração massa-espessura apresentada na Figura 8.

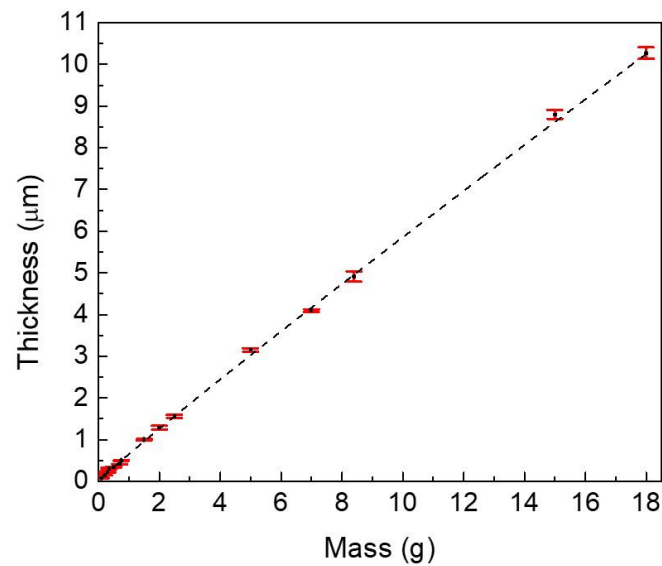


Figura 8-Relação entre a quantidade de Parileno evaporada e a espessura de Parileno depositado no substrato [6]

3.3 DEPOSIÇÃO DE METAIS POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA (PVD)

O processo de evaporação térmica foi usado para a deposição de alumínio nos substratos, (Parileno-C e vidro), para produzir elétrodos interdigitais que juntamente com uma camada fotossensível (ZnO), constituirão os sensores UV. Normalmente foram sempre depositados aproximadamente 80 nm de alumínio utilizando a técnica de evaporação térmica resistiva. A montagem experimental deste processo encontra-se ilustrada na Figura 9.

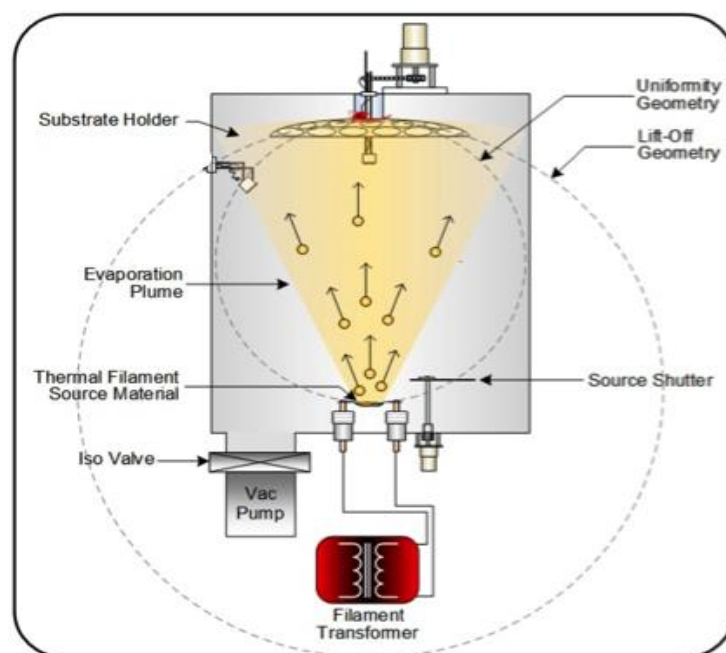


Figura 9-Sistema de deposição de alumínio via evaporação térmica resistiva [36]

Nesta técnica de Evaporação térmica resistiva, recorre-se a uma barquinha que irá conter o material a ser depositado, neste caso alumínio, e onde será aplicada uma diferença de tensão de modo a gerar uma corrente que irá aquecer a barquinha fundindo o alumínio. Este processo corresponde ao primeiro passo [36]. De seguida é feito o transporte do material evaporado até ao substrato. Este passo apenas é possível recorrendo-se a um sistema de alto-vácuo que garante um elevado livre percurso médio e evita também a contaminação do substrato por outras partículas que possam estar na câmara na altura da deposição. O material evaporado, agora em forma de vapor, irá subir até chegar ao substrato e depositar-se-á aí.

Por fim ocorre a condensação do vapor depositado, que agora sem a energia necessária não consegue manter esse mesmo estado causando a solidificação e o crescimento do filme [34].

A este tipo de deposição está associada uma taxa de deposição bastante significativa, uma adesão ao substrato por parte do material depositado bastante boa e uma uniformidade de deposição excelente, para além de ser uma técnica que permite um controlo da espessura bastante elevado.

3.4 FOTOLITOGRAFIA E *WET ETCHING*

Todos os processos de erosão consistem na remoção seletiva de um material [37][38].

Este processo serve para obter o padrão dos elétrodos no alumínio que se encontra depositado na bolacha de silício recorrendo a químicos que irão erodir regiões específicas. Para se conseguir padronizar e definir um padrão é necessário recorrer a técnicas de litografia, sendo que neste trabalho utilizou-se a técnica de fotolitografia. Para isso é necessário recorrer-se a um alinhador de máscaras, máscaras de fotolitografia que possuem o padrão pretendido e uma solução de erosão. Este processo é geralmente realizado em ambiente de câmara limpa. Na Figura 10 encontra-se a fotografia do alinhador de máscaras utilizado neste trabalho. Este equipamento é fabricado pela empresa Karl Suss.

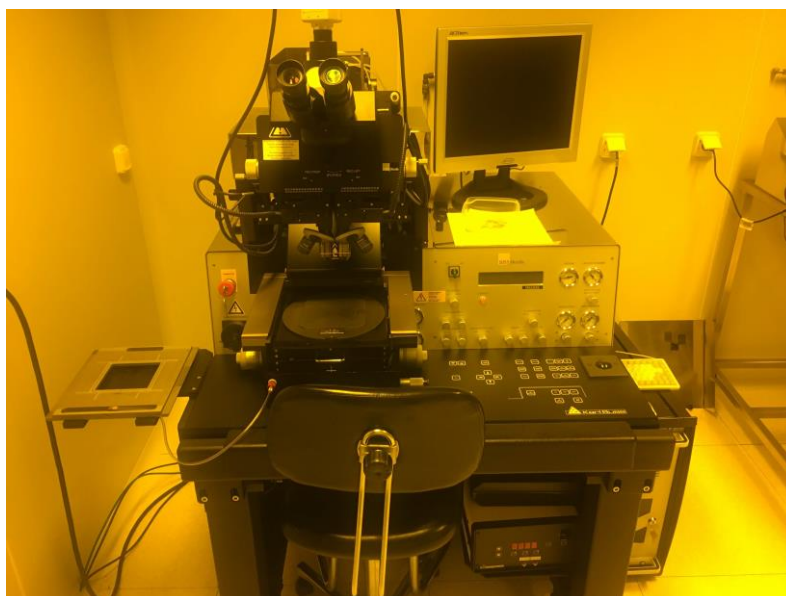


Figura 10-Ilustração de um dos alinhadores utilizado no fabrico dos sensores UV [6]

Nas Figuras 11 e 12 é possível observar etapas de todo este processo de fotolitografia e o resultado final com a bolacha de silício com sensores já padronizados.

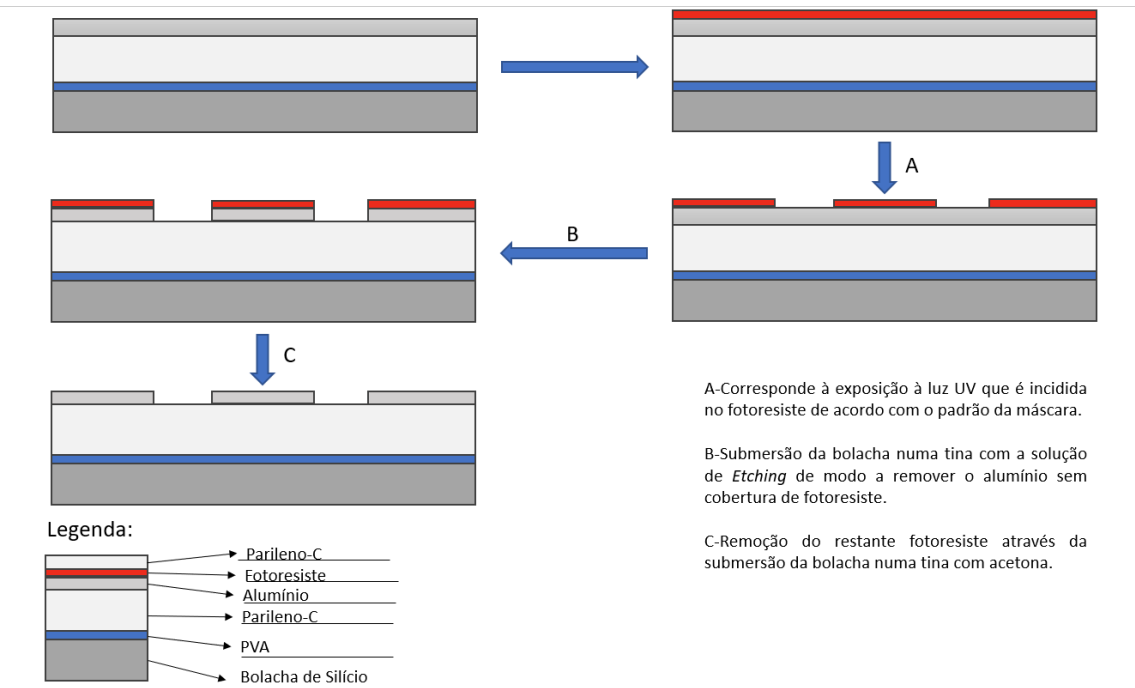


Figura 11-Esquema do processo detalhado até ao final da erosão química

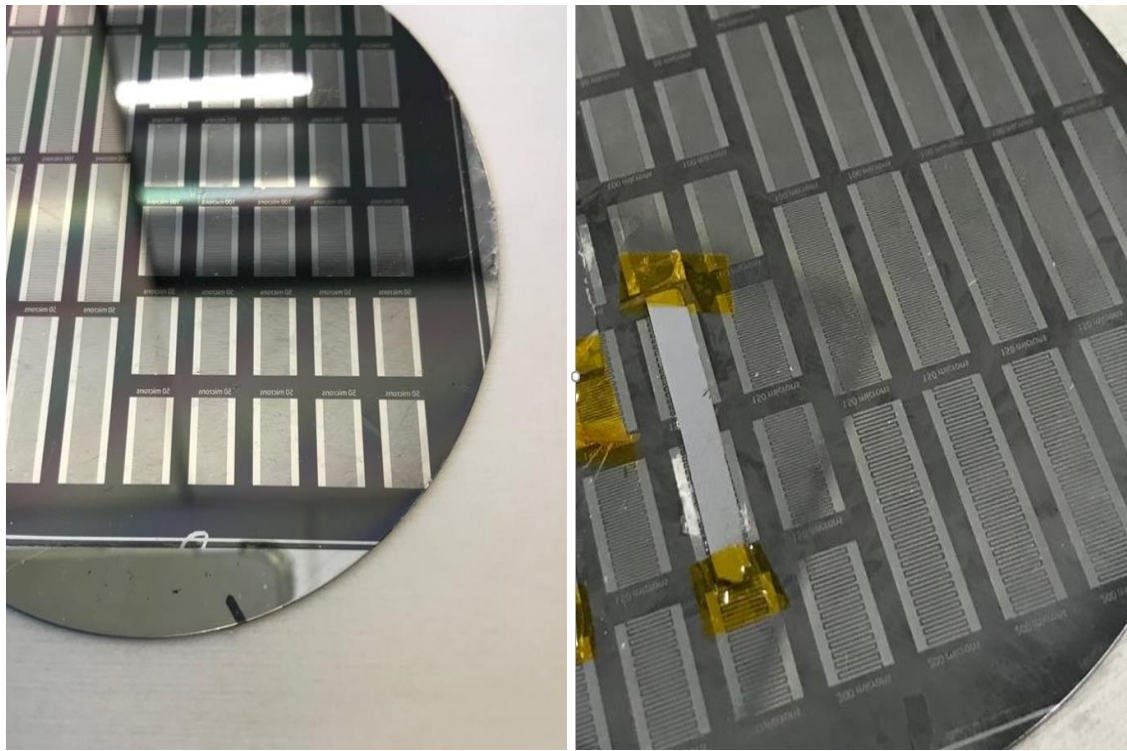


Figura 12-Bolacha de silício com elétrodos de diferentes espaçamentos já padronizados

No processo de fotolitografia, primeiro deposita-se um fotoresiste (polímero fotossensível a radiação UV) na bolacha, retira-se o excesso de fotoresiste com recurso a um *spinner* que alterna a sua rotação entre 1500 rpm durante 10 segundos e 3000 rpm durante 20 segundos. Posteriormente aquece-se a bolacha numa placa de aquecimento colocada a 115°C durante 75 segundos para evaporar o solvente.

Após este processo, coloca-se o substrato no alinhador de máscaras de modo expor a luz UV através de regiões definidas pela máscara e criando assim os padrões dos elétrodos nos substratos. A luz UV quebra as ligações moleculares do fotoresiste, fazendo com que as partes expostas ao UV sejam removidas pela solução de revelação, que consiste numa base de hidróxido de sódio (NaOH) diluída. Posteriormente coloca-se o substrato na solução de erosão (composição $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) de alumínio removendo o alumínio que ficou desprotegido ou sem o fotoresiste. Seguidamente coloca-se o substrato num recipiente com água destilada para parar a reação e finalmente lava-se com acetona para se remover o resto do fotoresiste que se encontrava a proteger o alumínio. No final deste processo o substrato possui agora elétrodos interdigitais padronizados como se pode observar na Figura 12.

3.5 DEPOSIÇÃO DO ZnO

O processo de deposição de ZnO consiste em três partes distintas. A primeira consiste na fabricação da solução de ZnO. No capítulo seguinte, Resultados, encontram-se detalhados os métodos de fabricação de cada tipo de ZnO (*waste*, nanofios e nanopartículas) pois a cada um está inerente um resultado específico.

O segundo passo consiste no fabrico de “banheiras” de PDMS, um polímero de nome Polydimethylsiloxane, em português Dimetil Polissiloxano e o seu uso é comum em selagens de material para impedir a passagem de líquidos [39]. Este material tem uma grande adesão ao substrato e aos elétrodos de alumínio, servindo, portanto, para garantir que a solução de ZnO seja circunscrita a uma área específica em todos os sensores. O filme de PDMS com cerca de 3 mm de espessura é produzido e depois recorre-se a um “furador” para se definir a área de deposição, removendo uma porção de PDMS. Para este trabalho foram utilizados os furos de 4 mm de diâmetro para se definir a área de deposição. Este valor, tal como referido previamente é comum a todas as deposições feitas neste trabalho.

O terceiro passo consiste na deposição da solução de ZnO. O processo de deposição pode ter variações no número de gotas aplicadas para testar o efeito da quantidade de ZnO na resposta do sensor, no entanto, todas as gotas foram depositadas com recurso a uma micropipeta e com um volume igual a 2,0µL (*drop casting*).

Após esta deposição coloca-se a bolacha de silício numa placa de aquecimento com a temperatura de 60°C de modo a evaporar o solvente presente nas gotas enquanto estas ainda se encontram limitadas pelas banheiras de PDMS. Após o aquecimento retiram-se as banheiras, concluindo-se assim o processo de deposição.

No caso das nanopartículas, é de mencionar que estas possuíam dimensões de 50 nm e um grau de pureza superior a 97%, sendo providenciadas pela empresa SIGMA-ALDRICH [40].

3.6 ENCAPSULAMENTO

Este processo é exatamente idêntico ao processo detalhado no subcapítulo **3.2**, apenas possui uma diferença que consiste no facto que para o encapsulamento foram depositados apenas 2 g de Parileno-C, o que corresponde a uma camada de encapsulamento de apenas 1 μm .

3.7 EROSÃO SECA REATIVA (DRY ETCHING)

O processo de *dry etching* apesar de ter o mesmo objetivo que o de *wet etching*, não se executa da mesma forma. Este processo teve como objetivo remover o Parileno-C, após o encapsulamento, que se encontrava depositado em cima dos contactos de cada eléctrodo. Estes contactos correspondem às bandas laterais de alumínio (contínuas e sem padrão) onde serão colocadas as pontas de prova necessárias para se fazer medições de corrente e resistência.

Neste tipo de erosão recorre-se a um gás que irá reagir com o material alvo provocando a erosão do mesmo. Neste caso particular em que o material a ser erodido é o Parileno, foi criado um plasma de oxigénio. As condições usadas durante o processo de erosão foram: Potência de 50 W, pressão de 50 mTorr, fluxo de 10 sccm de O_2 . Na Figura 13 apresenta-se uma fotografia do equipamento utilizado. O plasma irá remover uma quantidade de material proporcional ao tempo que é deixado atuar. Para 1 μm de Parileno-C deixa-se 10 minutos.



Figura 13-Equipamento usado para se fazer o processo de Dry Etching

São utilizadas máscaras físicas para proteger as regiões nos substratos onde não se pretende erodir o material. Neste trabalho, para se fazer a cobertura das regiões dos sensores com ZnO foram usados pedaços de silício que foram mantidos na bolacha com recurso a fita de Kapton.

3.8 PROCESSO DE PEEL-OFF

Este processo consiste na separação do Parileno-C da bolacha de silício. Para se conseguir esta separação, recorre-se ao facto de o PVA ser solúvel em água [41]. Portanto coloca-se a bolacha e o sensor imersos em água aquecida a 80°C, a água irá dissolver o PVA presente e isto irá promover o aparecimento de bolsas de ar entre a bolacha e o Parileno-C. Este processo é vagaroso (aproximadamente 20 minutos) de modo a se conseguir fazer a separação sem se danificar o substrato e o sensor, no entanto devido à flexibilidade do Parileno-C é possível ser acelerado, puxando delicadamente as partes já soltas do Parileno-C.

No final de todos estes processos os sensores produzidos terão um aspeto semelhante aos que estão ilustrados na Figura 14.



Figura 14-Sensores depois de todo o processo de fabricação colocados sobre um vidro 10 x 10 cm

3.9 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS SENSORES

O processo de caracterização elétrica permite obter a resposta dos sensores quando expostos à radiação ultravioleta.

A caracterização elétrica dos sensores foi realizada recorrendo a um sistema contendo: Um microprorador com pontas de prova, um sistema de alinhamento ótico/microscópico para posicionar as pontas corretamente sobre os contactos dos elétrodos e um analisador de parâmetros semicondutores (Agilent modelo 4155C). Para medir a corrente que o ZnO presente nos sensores produz recorreu-se a uma técnica de duas pontas. Estas são colocadas uma em

cada banda condutora lateral do sensor e irão aplicar uma tensão constante de 5 V. Estas pontas são responsáveis pela medição da corrente do ZnO durante o teste.

A câmara é necessária para se conseguir assegurar que as pontas estão, de facto, em contacto com as bandas condutoras. Dada a fragilidade das pontas e dos sensores é necessário assegurar que o contacto é feito sem se riscar o sensor. A montagem experimental tipicamente observada na câmara está ilustrada na Figura 15.

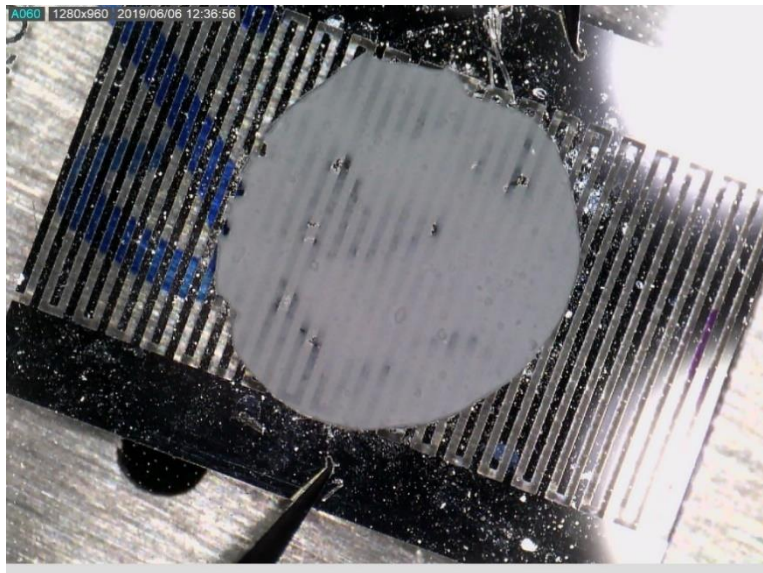


Figura 15-Exemplificação da imagem da câmara onde se observa o contacto entre as pontas de prova e as bandas condutoras dos sensores

O equipamento responsável pela coleção dos dados tem o nome de Agilent. O modelo utilizado neste trabalho foi o Agilent 4155C, a ilustração deste encontra-se na Figura 16.




Figura 16-Ilustração do Agilent 4155C [42]


Para a criação da luz UV a que os sensores estavam expostos recorreu-se a três equipamentos adicionais, sendo eles: uma fonte de tensão, um LED de alta potência e uma fibra ótica.

A fonte de tensão foi fabricada pela empresa ThorLabs e foi usada para regular a corrente que era fornecida para a criação dos raios UV, foram utilizados três valores distintos 9mA, 365 mA e 700 mA.

O LED utilizado foi um LED ($\lambda=365$ nm) de alta potência fabricado pela mesma empresa que fabrica a fonte de tensão acima referida. Este foi responsável pela radiação UV direcionada nos sensores. Na Figura 17 é possível observar a folha de especificações do LED previamente mencionado.



Fiber-Coupled LED



M365F1

Description

Thorlabs' M365F1 Fiber-Coupled LED has a nominal wavelength of 365 nm, outputs more than 3.0 mW of power, and is mounted to the end of a heat sink. The output is compatible with SMA fiber connectors. This LED needs to be supplied with a constant current that must not exceed 700 mA. The current source must be able to deliver this current at a forward voltage of 4.1 V.

Specifications

Specification	Value
Color	UV
Nominal Wavelength	365 nm
Bandwidth (FWHM)	7.5 nm
Test Current for Max LED Output Power	700 mA
Maximum Current (CW)	700 mA
Electrical Power	3080 mW
Emitter Size	1 mm x 1 mm
Typical Lifetime	>10 000 h
Operating Temperature (Non-Condensing)	0 to 40 °C
Storage Temperature	-40 to 70 °C
Risk Group ^a	RG0 - Exempt Group

a. According to the standard IEC 62471:2006, Photobiological Safety of Lamps and Lamp Systems

M365F1				
	Symbol	Min	Typical	Max
Peak Wavelength ^a	λ_p	360 nm	365 nm	370 nm
LED Output Power (Ø400 µm Fiber) ^{b,c}	P_{out}	3.0 mW	4.1 mW	-
LED Output Power (Ø200 µm Fiber) ^{b,d}	P_{out}	-	1.0 mW	-
Forward Voltage	V_F	-	4.4 V	-

a. When Driven with a Current of 500 mA
b. When Driven with the Test Current
c. For multimode fiber with a Ø400 µm core and 0.39 NA (Item # FT400EMT).
d. For multimode fiber with a Ø200 µm core and 0.22 NA (Item # FG200UCC).

Figura 17-Ilustração e especificações do LED usado na criação da luz UV [43]

A fibra ótica é utilizada para direcionar a radiação UV gerada pelo LED até ao seu alvo com o mínimo de perdas possíveis. Esta fibra ótica foi fabricada pela empresa OceanOptics.

Na Figura 18 encontra-se uma fotografia da montagem experimental dos sensores na cabine de prova (caixa de Faraday) mantendo a amostra sem luz exterior e isolada de ruído eletromagnético durante as medições. É importante referir que neste *setup* a distância (aproximadamente 2 cm) entre a ponta da fibra e os sensores foi mantida constante entre a

medição e para todos os sensores caracterizados, mantendo assim constante a potência da luz incidente sobre o ZnO depositado. A esta distância a área de incidência da luz UV coincide com a área da deposição de ZnO.

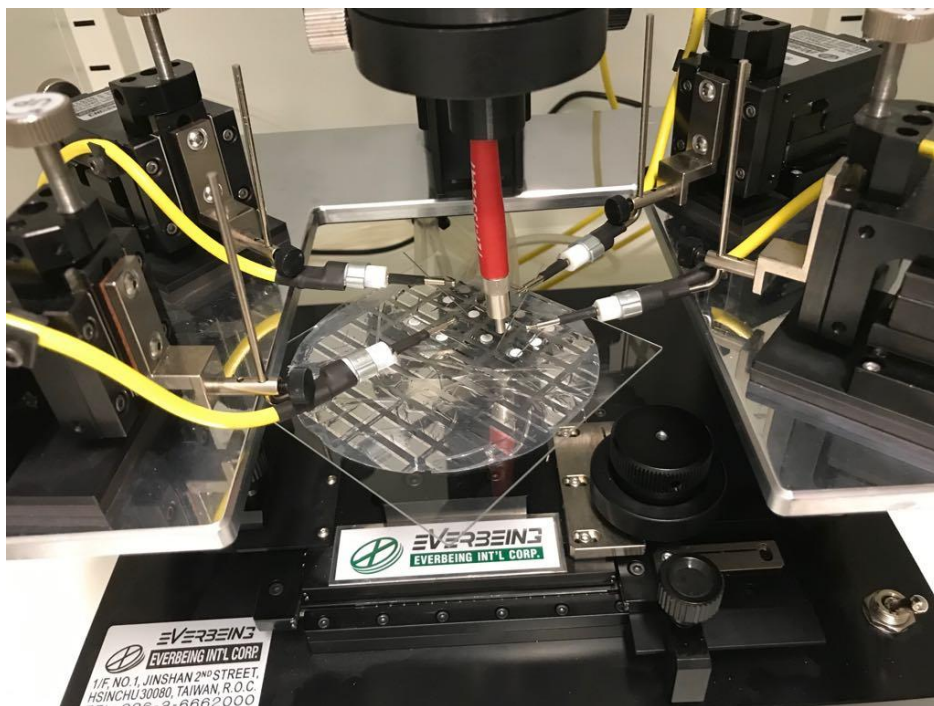


Figura 18-Ilustração da montagem final dentro da cabine de prova

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta secção irão ser apresentados os resultados e discutido o processo para se obter o sensor de UV com maior sensibilidade à radiação UV em Parileno-C.

Foram feitos vários testes, variando o tipo de ZnO (*waste*, nanofios e nanopartículas), quantidade de material, espaçamento entre os elétrodos interdigitais e potência de luz incidida.

Para se quantificar cada sensor produzido, comparamos o valor de resistência e corrente de cada sensor antes e depois de ser exposto à luz UV, ou seja, a quantificação de cada tipo de ZnO como agente fotossensível é dada pela variação da resistência e corrente associada, após a exposição à luz UV. Todos os gráficos nos Resultados apresentam a corrente em escala logarítmica de modo a facilitar a visualização e comparação de resultados.

Este capítulo encontra-se subdividido entre testes que foram feitos sobre sensores produzidos diretamente em vidro e posteriormente sobre membranas de Parileno-C.

4.1 SENSORES DEPOSITADOS EM VIDRO

Neste trabalho foram produzidos sensores UV usando três formas de óxido de zinco:

1-Óxido de zinco fornecido por uma empresa da indústria metalúrgica portuguesa, sendo um resíduo, sob a forma de pó, resultante da produção metalúrgica. Este material possui um nível de contaminação razoável (cerca de 5%) e será designado no decorrer do trabalho por ZnO *waste*.

2-Nanofios de ZnO sintetizados no CENIMAT por alunos de Mestrado Integrado de Micro e Nanotecnologias e designado por ZnO-NWs.

3-Nanopartículas comerciais de ZnO (ZnO-NPs) adquiridas da empresa SIGMA-ALDRICH.

Neste subcapítulo são apresentados os resultados da resposta dos sensores de UV fabricados com estes 3 tipos de ZnO.

Em primeiro lugar serão apresentados os resultados associados ao ZnO *waste*.

4.1.1 ZnO *waste*

Os resíduos de ZnO foram fornecidos sobre a forma de poeiras/pós. Para se testar a utilização das poeiras de ZnO diluiu-se o ZnO *waste*, numa solução aquosa contendo água destilada e isopropanol. Esta solução foi preparada com uma concentração 5 g/L (0,1 g/20 mL), sendo os 20 mL compostos por 10 mL de água destilada e 10 mL de isopropanol. No início deste teste procedeu-se ao fabrico de elétrodos de alumínio primeiro, seguido da deposição de gotas da solução de ZnO *waste* (*drop casting*).

Foram efetuados dois testes para este tipo de amostras de ZnO *waste*, sendo que apenas se variou a quantidade de ZnO que se colocou em cada sensor, 4 gotas da solução no primeiro e 2 gotas no segundo par de elétrodos interdigitais. Cada gota tinha um volume de 2 µL. Nesta fase

inicial pretendeu-se apenas verificar que o pó de ZnO *waste* apresentava resposta à radiação UV.

Os resultados dos sensores produzidos usando a solução de ZnO *waste*, encontram-se na Figura 19.

É possível observar um aumento da corrente medida nos elétrodos durante a exposição à luz ultravioleta. O valor da corrente inicial (antes da exposição à luz UV) é indicativo da resistência do filme depositado sobre os elétrodos, que sendo obtido por dispersão de uma solução aquosa não permite assegurar a uniformidade do mesmo. A luz UV neste teste esteve ligada e desligada em intervalos de 90 s.

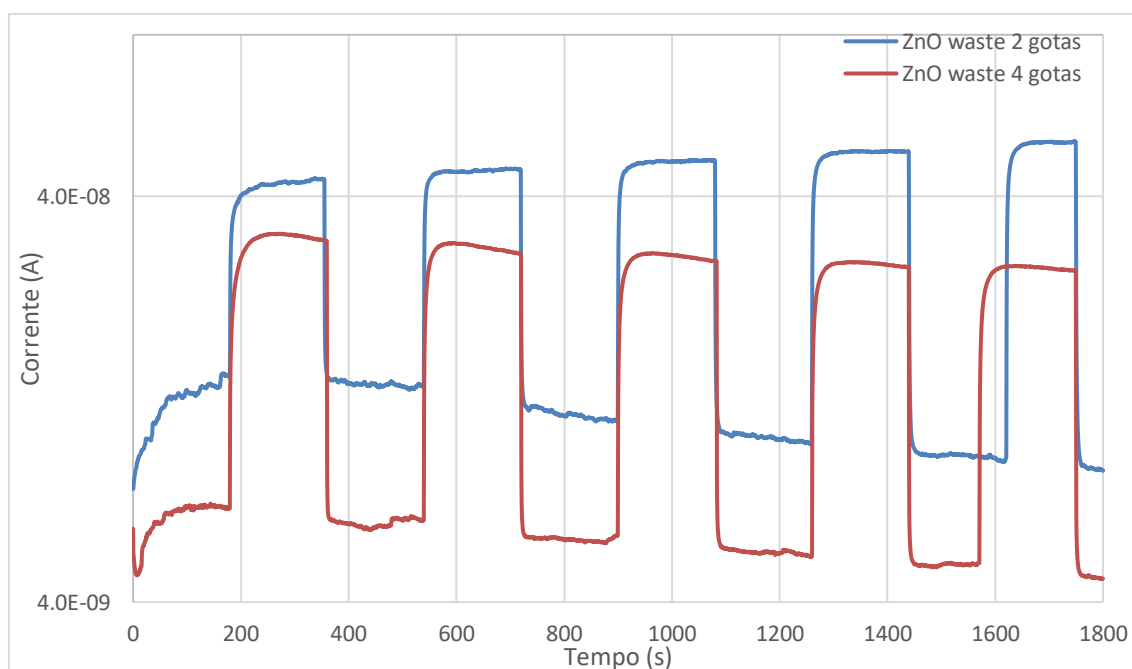


Figura 19-Resposta da corrente com a variação da quantidade de solução de ZnO waste nos sensores UV

Como é possível observar na figura existe uma clara resposta de ambos os sensores quando expostos a radiação UV, e como se pode observar esta resposta é reprodutível nos vários ciclos efetuados. A linha vermelha na Figura 19 corresponde ao sensor onde foi colocada maior quantidade de ZnO *waste*, tendo sido depositado um total de 4 gotas da solução no elétrodo. Quando o ZnO presente no sensor é exposto à luz UV, verifica-se um aumento de corrente que atinge os 33 nA (primeiro ciclo) e 27 nA (segundo ciclo). Esta discrepância é explicada pela saturação do ZnO nas primeiras instâncias de exposição ao UV, posteriormente estabilizando no valor de 27 nA. A variação de corrente que está associada à exposição de luz UV representa uma subida média de 21 nA.

No segundo caso, no qual foram apenas depositadas 2 gotas, os valores de corrente são superiores, atingindo valores entre 44 e 55 nA. O que corresponde a variações de corrente que chegam a valores de 45 nA.

A única diferença entre estes dois casos foi a quantidade de ZnO *waste*, levando, portanto, à conclusão que quanto maior quantidade deste tipo de ZnO pior será a reação à exposição a luz

UV. A possível razão por detrás desta diferença é que com o aumento da quantidade deste tipo de ZnO estamos a diminuir o espaço entre moléculas de ZnO para as moléculas de oxigénio. Devido a esta diminuição de moléculas de oxigénio com as quais as moléculas de ZnO irão trocar eletrões o aumento de corrente quando se dá a exposição a luz UV será menor que nos casos em que há menor quantidade de ZnO. Por outro lado, este método de deposição não permite garantir uma camada homogénea de material.

Foram feitos outros testes variando a concentração da solução de ZnO waste e por sua vez a quantidade de ZnO waste nos sensores. Ponderou-se se a influência da maior quantidade de água destilada e de isopropanol teria tido influência nos testes apresentados na Figura 19. Para averiguar essa possível influência aumentou-se a concentração inicial de 5 g/L (0.1 g/20 mL) para 50 g/L (1 g/20 mL), e aumentou-se ainda para 100 g/L, ou seja, 2 g/20 mL. Para estes testes utilizaram-se sempre 2 gotas de cada solução.

Na concentração de 100 g/L não se verificou nenhuma resposta do sensor UV, levando à conclusão de que neste nível de concentração a quantidade de ZnO já é demasiada para permitir que moléculas de oxigénio suficientes adsorvam à superfície do ZnO para que quando exposto a luz UV haja trocas de eletrões suficientes para se refletirem nos resultados. No que toca à concentração de 50 g/L fez-se um primeiro teste que atingiu valores de corrente de 3 μ A. Após esta análise, concluiu-se que o sensor produzido com a deposição de 2 gotas da solução de concentração 50 g/L produziu os melhores resultados, apresentando um aumento de 42 vezes relativamente à corrente base quando o sensor era exposto à luz UV. Na Tabela 1 estão ilustrados estes resultados.

Concentração (g/L)	Número de gotas	I_0 (A)	R_0 (Ω)	$(I-I_0) / I_0$
5	2	$1,19 \times 10^{-8}$	$4,20 \times 10^8$	2,76
5	4	$2,93 \times 10^{-8}$	$1,71 \times 10^8$	4,07
50	2	$6,82 \times 10^{-8}$	$7,33 \times 10^7$	42,0

Tabela 1-Resultados dos primeiros testes da solução de ZnO waste com diferentes concentrações e quantidades de solução de ZnO waste

Na figura anterior (Figura 19) os elétrodos dos dois sensores eram do mesmo formato, tendo ambos elétrodos com espaçamento de valor de 200 μ m. Posteriormente estudou-se à semelhança da quantidade de ZnO, qual o espaçamento que melhor resultado produzia para este tipo de ZnO.

Para tal aplicou-se essa mesma concentração de 50 g/L em sensores com elétrodos com três distintos espaçamentos: 100 μ m, 150 μ m e 200 μ m. Os resultados destes três testes encontram-se representados na Figura 20.

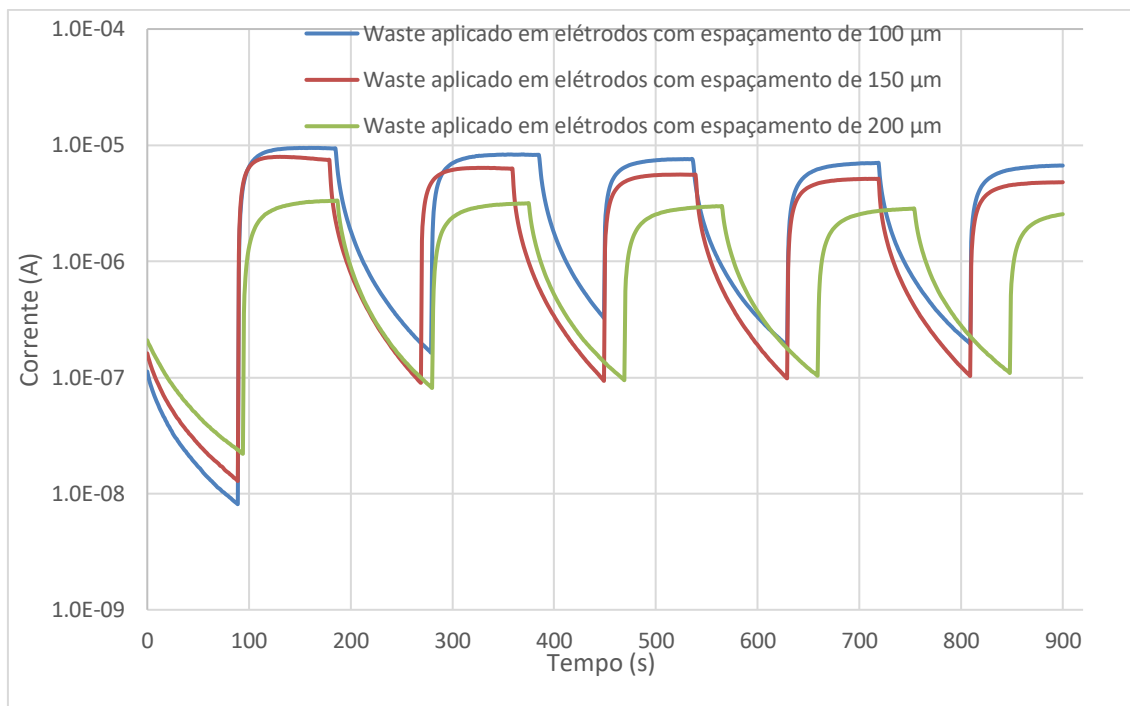


Figura 20-Gráfico com solução 50 g/L de ZnO waste aplicada a eletrodos com diferentes espaçamentos

Todos os sensores obtiveram uma resposta bastante evidente quando expostos à luz UV. Para facilitar a comparação de resultados destes sensores foi criada a Tabela 2 que contém alguns dos parâmetros característicos destes sensores como a resistência de base do sensor, quando este não está exposto à luz UV, e o incremento de corrente verificado após a exposição ($(I-I_0)/I_0$) e os tempos de resposta do sensor.

Os valores de I_0 e R_0 foram calculados através da média dos valores de corrente produzida enquanto o sensor não estava exposto à luz UV. O valor de tempo de exposição (T_{exp}) foi o tempo que cada sensor levou até atingir 90% do valor máximo após ser exposto ao UV e o tempo de recuperação (T_{rec}) representa o tempo que o sensor levou a atingir 25 % do valor da condição $I-I_0$.

Concentração (g/L)	Número de gotas	Espaçamento (µm)	I_0 (A)	R_0 (Ω)	$(I-I_0)/I_0$	T_{exp} (s)	T_{rec} (s)
50	2	100	$8,5 \times 10^{-7}$	$5,9 \times 10^7$	7,4	52	15
50	2	150	$4,9 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^7$	10,7	55	10
50	2	200	$3,6 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^7$	6,2	67	20

Tabela 2-Resultados dos testes da solução de ZnO waste em sensores com diferentes espaçamentos entre eletrodos

Através do estudo da Tabela 2, é possível observar e comparar os resultados dos testes executados nos sensores com diferentes espaçamentos que continham o ZnO waste. É possível estabelecer, através do estudo da Figura 20, que o valor mais elevado de corrente elétrica foi atingido pelo sensor cujo espaçamento era de 100 µm. Apesar deste fator, recorrendo à Tabela 2 consegue-se concluir que o sensor cujo aumento de corrente elétrica foi mais elevado após a exposição à luz UV foi o sensor de espaçamento de 150 µm, tendo a corrente elétrica produzida

por este sensor após a exposição a UV sido 10,7 vezes superior em comparação com a corrente produzida antes da exposição a luz UV.

É também possível concluir que quanto maior for o espaçamento maior o intervalo de tempo que o ZnO demora a responder à exposição a luz UV. Esta conclusão provém da observação da coluna correspondente ao tempo de exposição, T_{exp} , que por sua vez corresponde ao intervalo de tempo necessário para o sensor atingir 90% do seu valor máximo.

É possível observar que os sensores de maior espaçamento necessitam de mais tempo para recuperarem após exposição a luz UV, enquanto os sensores de espaçamento intermédio (150 μm) são os que menor tempo necessitam para atingir a condição criada, levando apenas 10 s até a mesma se verificar.

4.1.2 Nanofios de ZnO

Relativamente aos nanofios de ZnO foram feitos diferentes estudos sobre tratamentos térmicos realizados nos nanofios e espaçamento entre elétrodos interdigitais.

4.1.2.1 Nanofios sujeitos a annealing

Os nanofios apresentados neste capítulo foram fabricados por alunos de Mestrado em Engenharia de Micro e Nanotecnologias que se encontravam a fazer tese de mestrado simultaneamente.

Inicialmente começou-se por se estudar NWs sujeitos a temperaturas de *annealing* de 300, 500 e 700 °C. Na Figura 21 encontram-se ilustrados os resultados dos testes feitos nestes sensores. Todos estes sensores possuíam igual espaçamento, 150 μm , e foram sujeitos a processos idênticos de fabricação.

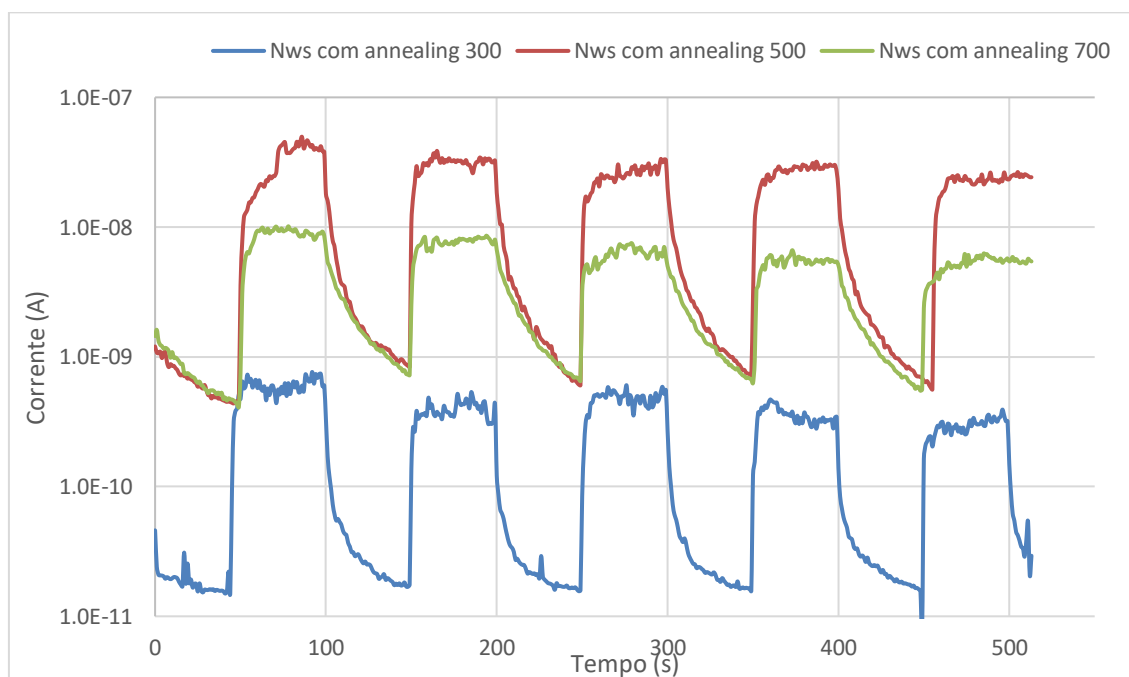


Figura 21-Gráfico com nanofios sujeitos a 3 temperaturas diferentes de annealing: 300 °C, 500 °C e 700 °C

O sensor que obteve os valores de corrente elétrica mais elevados foi o sensor com NWs de ZnO com *annealing* a 500 °C. Devido aos baixos valores de corrente obtidos nos NWs de *annealing* a 700 °C e 300 °C, não se mostrou meritório o estudo de NWs com *annealings* a temperaturas superiores a 700 °C e de NWs com *annealings* a temperaturas inferiores que 300°C.

Observaram-se estes sensores num microscópio ótico para tentar averiguar possíveis diferenças entre os NWs provocadas pelas diferentes temperaturas de *annealing* Figura 22.

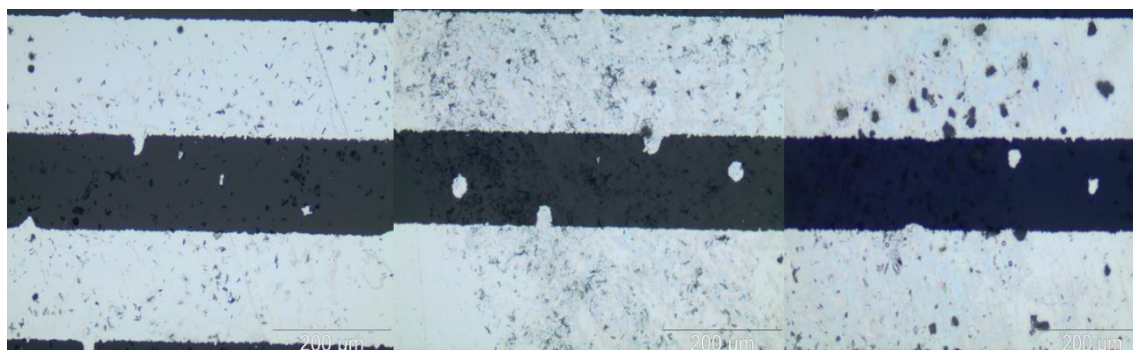


Figura 22-Sensores com NWs de *annealing*, da esquerda para a direita, a 300, 500 e 700 °C

Na imagem mais à esquerda, NWs com *annealing* a 300 °C, é possível observar que os nanofios encontram-se em quantidade significativa, mas demasiado dispersos podendo assim ser a causa da resposta mais diminuta ao não formarem um “caminho” entre as bandas de alumínio dos elétrodos.

No sensor com NWs de *annealing* a 500 °C, imagem do meio, para além de se observar uma maior quantidade de NWs é também possível concluir que existe uma menor dispersão destes mesmos nanofios, sendo possível ver “trajetos” formados pelos mesmos entre as bandas condutoras dos elétrodos sendo essa provavelmente a principal razão por detrás deste tipo de nanofios ter conseguido o valor de corrente de maior magnitude ao ser exposta a luz UV.

Por último, no caso dos NWs que sofreram um processo de *annealing* a 700 °C, imagem mais à direita, observou-se que com o aumento de temperatura a que o *annealing* é efetuado menor será a dispersão por parte dos nanofios e existe uma propensão para a criação de *clusters*, ou seja, existe a disposição para a criação de aglomerados de nanofios.

Efetuarão-se de seguida mais testes em novos sensores, estes com NWs com *annealings* a temperaturas de 400, 500 e 600 °C. Os resultados destes novos testes encontram-se na Figura 23. Para melhor compreensão e comparação de resultados referentes a todos os NWs testados foi elaborada a Tabela 3 que se encontra apresentada após a Figura 23.

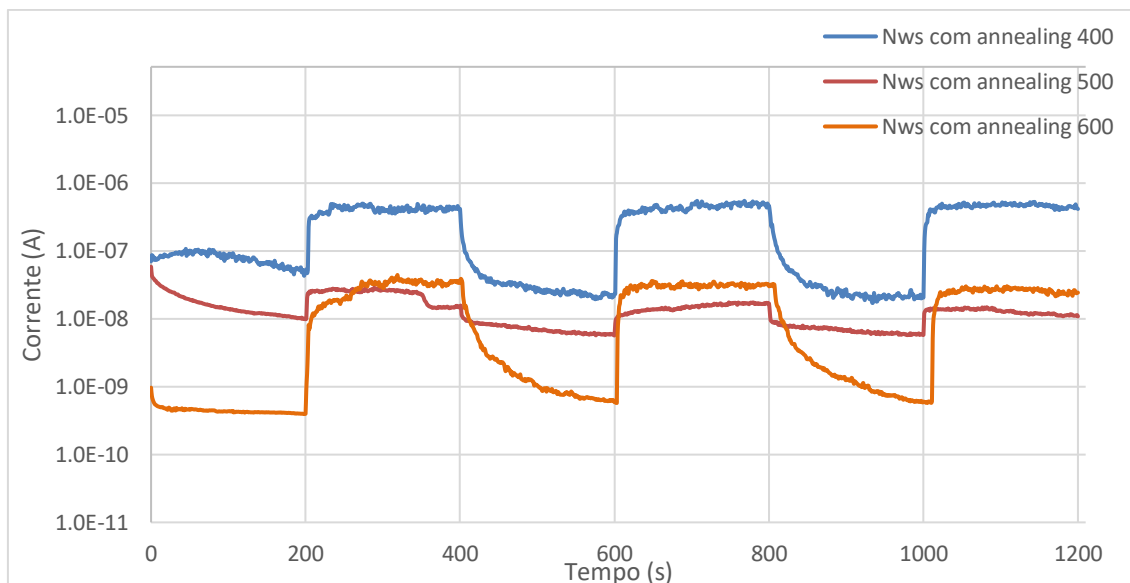


Figura 23-Gráfico com a resposta à exposição a luz UV por parte dos nanofios sujeitos a annealing a 400, 500 e 600 °C

Temperatura de recozimento	I_0 (A)	R_0 (Ω)	$(I-I_0)/I_0$	I_{\max} (A)
T=300 °C	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,47 \times 10^{11}$	11,3	$7,0 \times 10^{-10}$
T=400 °C	$5,10 \times 10^{-8}$	$9,80 \times 10^7$	7,6	$5,5 \times 10^{-7}$
T=500 °C	$2,54 \times 10^{-9}$	$1,97 \times 10^9$	9,6	$5,0 \times 10^{-8}$
T=600 °C	$1,73 \times 10^{-9}$	$2,89 \times 10^9$	16,0	$4,4 \times 10^{-8}$
T=700 °C	$1,58 \times 10^{-9}$	$3,16 \times 10^9$	3,3	$1,0 \times 10^{-8}$

Tabela 3-Resultados dos testes dos diferentes NWs

Segundo os valores da Tabela 3, é possível concluir que os maiores incrementos de corrente após a exposição à luz UV deram-se nos casos de processos de *annealing* feitos a temperaturas de 300 e 600 °C, sendo o último caso o de maior incremento dos dois.

Retira-se, também, da Tabela 3 que o valor de corrente mais elevado registado deu-se no caso dos sensores com NWs de *annealing* a 400 °C.

Os sensores apresentados com nanofios com temperaturas de *annealing* entre os 300 e 700 °C, apesar de apresentarem todos a mesma quantidade de NWs, a distribuição dos nanofios nos elétrodos interdigitais não é homogênea. Este fator dificulta conclusões no que toca a sensibilidade dos nanofios com diferentes temperaturas de *annealing*.

Ficou provado o funcionamento de todos os sensores contendo NWs e ZnO. Como neste trabalho se pretende obter o sinal mais elevado de corrente possível, o tipo de NWs escolhido para a comparação final antes da passagem para os testes em parileno, foram os NWs com a temperatura de *annealing* a 400 °C.

De facto, se por um lado se deverá observar qual o sensor que apresenta uma maior variação entre ciclos, o valor da corrente é de extrema importância uma vez que irá condicionar a eletrónica necessária para a leitura do sinal em dispositivos *wearables*.

4.1.2.2 Dependência com o espaçamento entre elétrodos

Dado que os resultados destes sensores se encontram também correlacionados com o espaçamento entre elétrodos, fez-se um estudo sobre o espaçamento entre elétrodos, a que está associado o maior aumento de corrente possível. Fizeram-se testes com dois espaçamentos diferentes, de 50 μm e 100 μm . Fez-se apenas nestes dois espaçamentos pois, devido às pequenas dimensões dos NWs, quanto menor a dimensão do espaçamento entre bandas de alumínio, maior é a probabilidade de os NWs conseguirem formar um “caminho” a ligar duas bandas de alumínio.

Os resultados do teste elaborado com este espaçamento encontram-se na Figura 24, sendo que uma comparação entre os valores obtidos em ambos os testes estão ilustrados na Tabela 4.

Espaçamento dos sensores nos quais foram depositados NWs que sofreram annealing a 400 °C	I_0 (A)	R_0 (Ω)	$(I-I_0)/I_0$	I_{max} (A)
50 μm	$4,59 \times 10^{-8}$	$1,09 \times 10^8$	11,3	$9,90 \times 10^{-7}$
100 μm	$5,05 \times 10^{-8}$	$9,90 \times 10^8$	7,63	$5,49 \times 10^{-7}$

Tabela 4-Resultados do teste efetuado sobre sensores com elétrodos com diferentes espaçamentos e com NWs de ZnO que sofreram annealing a 400 °C

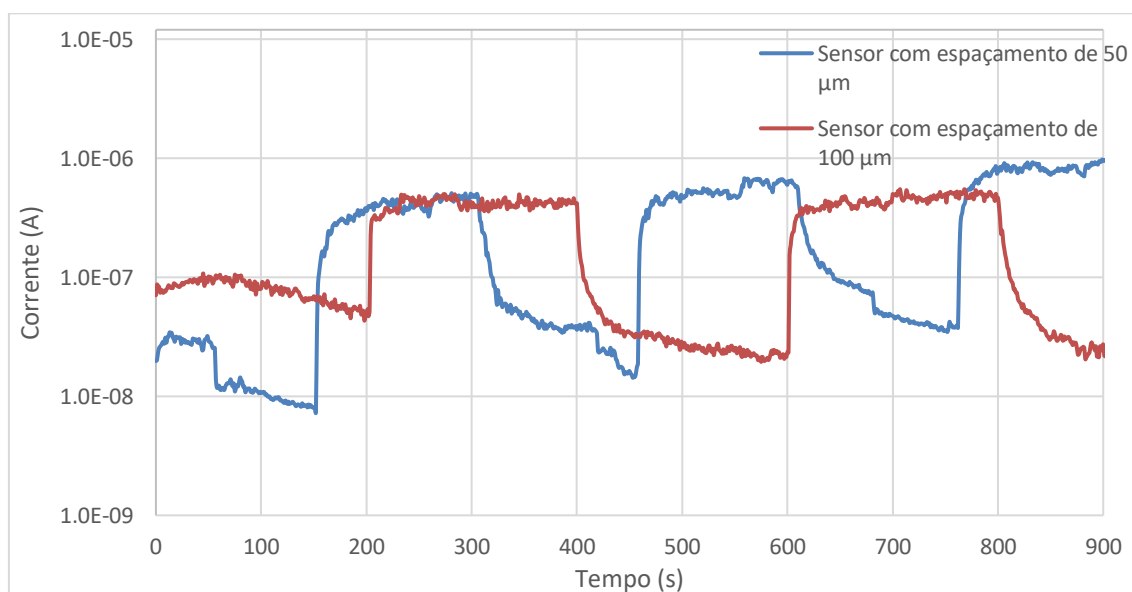


Figura 24-Resultados dos testes efetuados em dois sensores com dois espaçamentos diferentes que continham NWs que sofreram annealing a 400 °C

Destes dois sensores, após comparação, conclui-se que o melhor seria o espaçamento de 50 μm , pois permitia maior facilidade na criação de “caminhos” de nanofios entre bandas de alumínio dos sensores e maior número de caminhos.

Após o terceiro ciclo os valores de aumento de corrente estagnavam, não passando desses valores, tendo estes um valor máximo de 990 nA, um valor médio de 781 nA. Dado que o valor de corrente base (sem luz UV) médio neste teste registado foi de 56.1 nA, podemos associar a este teste um aumento de corrente na ordem dos 725 nA.

O valor apresentado anteriormente foi o valor mais elevado em todos os testes executados neste tipo de ZnO (nanofios) e, portanto, será esse o que será comparado posteriormente aos outros dois melhores valores dos outros dois tipos de ZnO estudados (*waste* e nanopartículas).

4.1.3 Nanopartículas (NPs) comerciais de ZnO

Nos testes efetuados a este tipo de ZnO foram utilizadas NPs de 50 nm com um grau de pureza superior a 97% [40]. Estas NPs são provenientes da empresa Sigma-Aldrich.

Para a preparação de uma solução de NPs, estas, foram diluídas numa solução composta 50 % de água destilada e 50% de isopropanol. No final do processo de diluição a solução de NPs tinha uma concentração de 50 g/L.

4.1.3.1 Nanopartículas de ZnO com dimensão média de 50 nm.

Todos os sensores neste subcapítulo utilizaram NPs comerciais de ZnO. Estas partículas foram depositadas recorrendo a micropipetas cujo volume por gota de solução de NPs de ZnO comercial era de 2 μ L.

Os primeiros testes utilizando esta solução encontram-se expostos na Figura 25. Esta contém uma comparação entre sensores com apenas uma gota desta solução comercial, um outro sensor com duas gotas da mesma solução, ambas depositadas em elétrodos de espaçamento de 100 μ m e, um último sensor que continha duas gotas desta solução, desta vez num elétrodo de espaçamento de 150 μ m.

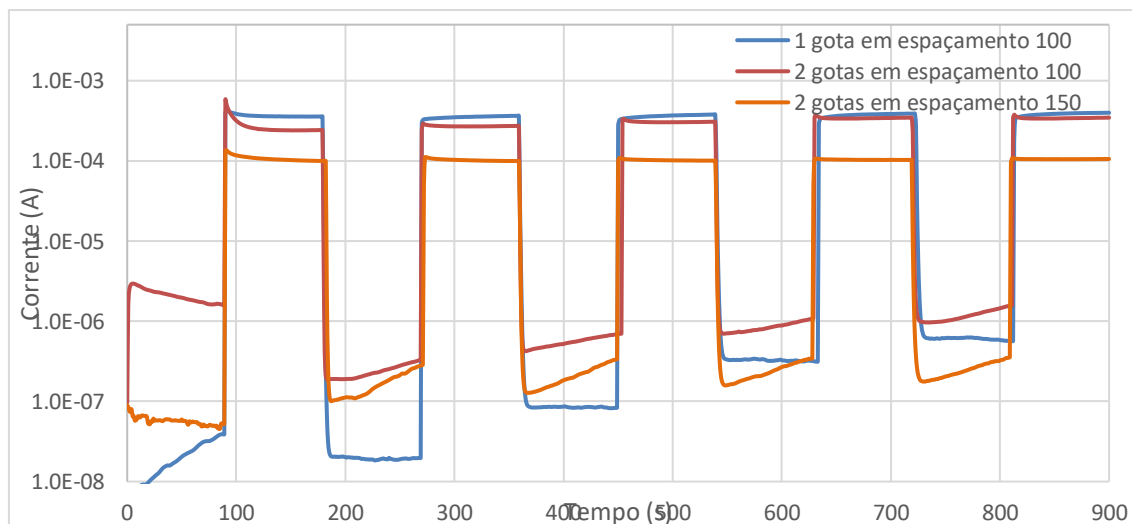


Figura 25-Resultados dos testes da solução de nanopartículas comerciais de ZnO em substrato de vidro para elétrodos de diferente espaçamento e com diferentes quantidades de ZnO-NPs

Como é possível observar existe sempre um primeiro pico mais elevado no início do primeiro ciclo de luz UV ligada, em alguns casos mais notórios que outros, podendo assim corresponder a um momento de saturação do ZnO devido à luz UV que é aplicada no ZnO, seguido por picos de valores inferiores nos próximos ciclos, mas com maior “estabilidade”.

Os valores associados ao gráfico apresentado na Figura 25 encontram-se discriminados na Tabela 5.

Quantidade (gotas)	Espaçamento (μm)	I_0 (A)	R_0 (Ω)	$(I-I_0)/I_0$	I_{max} (A)
1	100	$4,78 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^7$	765	$4,25 \times 10^{-4}$
2	100	$1,60 \times 10^{-6}$	$3,13 \times 10^6$	263	$5,81 \times 10^{-4}$
2	150	$2,99 \times 10^{-7}$	$1,67 \times 10^7$	348	$1,36 \times 10^{-4}$

Tabela 5-Resultados dos testes feitos a diferentes quantidades de NPs depositadas em sensores de diferentes espaçamentos

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4, consegue-se concluir que o sensor ao qual corresponde o nível de amplitude de corrente mais elevado é o caso do sensor de espaçamento de 100 μm , cujo valor após exposição a luz UV foi 765 vezes superior ao valor de corrente base. Para além deste fator, observa-se que entre o valor de corrente máxima (I_{max}) deste sensor e do sensor com espaçamento igual, mas que contém o dobro da quantidade de gotas, existe pouca diferença (menor que meia ordem de grandeza).

Portanto o sensor que foi usado para comparação com os outros dois tipos de ZnO, *waste* e NWs, apresentados foi a amostra com uma gota de solução de NPs aplicada num elétrodo com espaçamento no valor de 100 μm .

4.1.4 Comparação dos melhores resultados entre *waste*, NWs e NPs

No final dos testes apresentados anteriormente, foi feito um gráfico com os três melhores resultados dos três tipos de ZnO usados- *waste*, nanofios e nanopartículas. Fez-se esta comparação para se determinar qual o tipo de ZnO que se deveria utilizar nos testes finais que serão sobre Parileno-C (substrato) de modo a se obter a melhor resposta possível.

Na Figura 26 encontra-se a comparação entre os três melhores resultados.

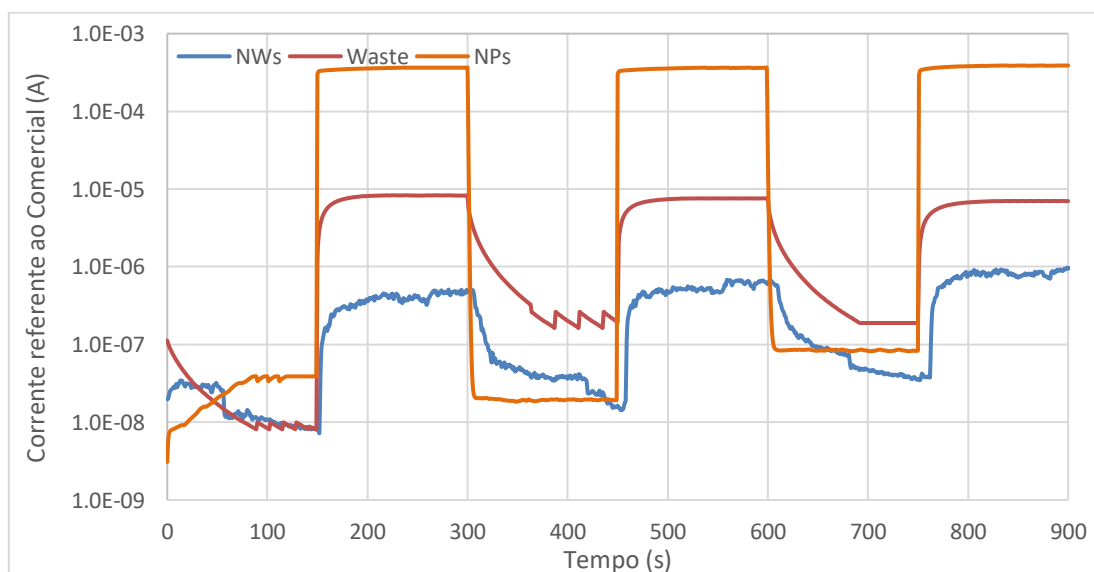


Figura 26-Comparação entre os melhores resultados dos três tipos de ZnO testados

Através da análise deste gráfico (Figura 26) consegue-se concluir que não só a solução de NPs de ZnO comercial possui resultados superiores aos outros dois tipos de ZnO testados, como é superior por duas ordens de grandeza. Dado este facto os sensores sobre o Parileno-C foram produzidos com NPs.

Obteve-se ainda um gráfico que ilustrava a evolução da resistência de cada tipo de ZnO durante o tempo de teste. Este gráfico encontra-se na Figura 27.

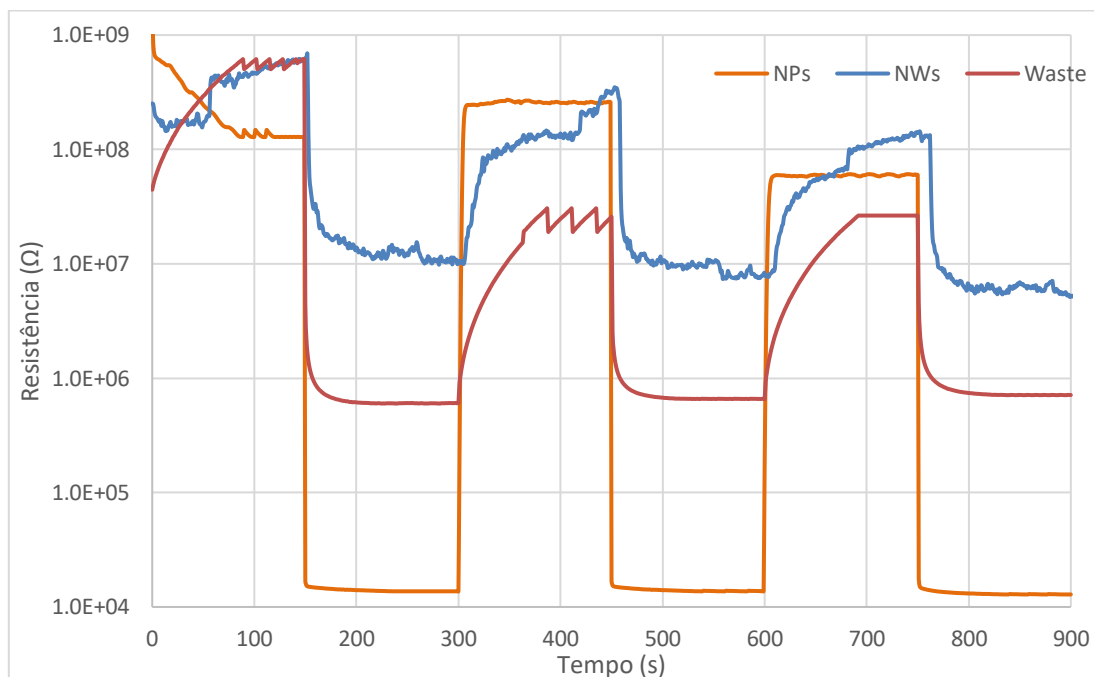


Figura 27-Gráfico do valor das resistências apresentadas por cada tipo de ZnO (waste, NWs, NPs) com o decorrer do tempo

Através deste gráfico é possível observar que o tipo de ZnO cujo valor da resistência é mais consistente durante os ciclos de luz UV desligada e ligada, apesar do seu valor inicial ser bastante elevado, é o ZnO-NPs. Este efeito é possivelmente causado pelo seu elevado grau de pureza. É também possível observar uma evolução no que toca ao ZnO waste. Este tipo de ZnO inicialmente apresenta elevados níveis de resistência à passagem de corrente, mas com o aumento do número de ciclos exposto à luz UV acaba por estabilizar, atingindo valores bastante semelhantes ao ZnO-NPs.

No caso dos *nanowires* de ZnO é possível concluir que foi o tipo de ZnO que maior resistência à passagem de corrente apresentou quando a luz UV estava ligada, sendo que o valor desta resistência também apresentou a tendência de diminuir com o número de ciclos de exposições à luz UV.

4.2 SENSORES FABRICADOS EM PARILENO-C

Nesta etapa de testes decidiu-se fazer a divisão em três fases distintas: primeiro os testes realizados com a bolacha de silício depositada com Parileno-C e elétrodos (alumínio), segundo quando se tinha já efetuado o encapsulamento do ZnO com uma outra camada, mais diminuta,

de Parileno-C e feito o *Dry Etching* nos contactos. Por fim, serão apresentados os testes quando já se tinha removido o sensor da bolacha de silício através do processo de *Peel-Off*.

Para os testes seguintes recorreu-se ao tipo de ZnO com maior sensibilidade à exposição a luz UV fabricado no substrato de vidro. Esse tipo de ZnO como demonstrado previamente correspondeu à solução de NPs de ZnO de concentração de 50 g/L.

4.2.1 Testes antes de encapsulamento

Neste teste o substrato já tinha passado por deposições de PVA, Parileno-C (por CVD), alumínio (por PVD), deposição de fotoresiste, litografia e *Wet Etching*. A amostra nesta etapa tinha o aspeto ilustrado na Figura 11, faltando apenas a deposição das NPs em forma de solução sobre os sensores e a sua caracterização.

Na Figura 28 encontram-se ilustrados os resultados destes testes. De modo a possibilitar a observação do gráfico sem a legenda se sobrepor aos resultados presentes no mesmo, designou-se na legenda o espaçamento por L.

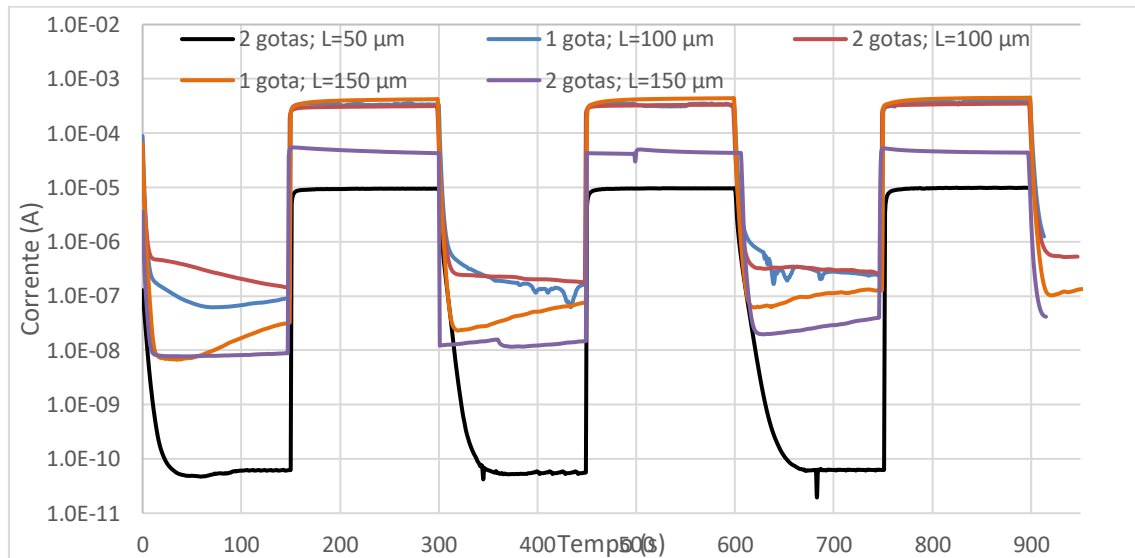


Figura 28-Diferentes testes feitos com a solução de ZnO-NPs antes do encapsulamento

Como é possível observar pela Figura, 28, foram executados variados testes à resposta de sensores fabricados sobre Parileno-C, utilizando a solução comercial de NPs de ZnO. De modo a facilitar a análise dos dados apresentados na figura anterior foi elaborada a Tabela 6.

Os testes conduzidos variaram em volume de solução e, portanto, na quantidade de NPs, e no espaçamento entre elétrodos em que foram aplicadas. Para facilitar a compreensão e o estudo do gráfico fez-se a Tabela 6. As variáveis destes testes foram: o volume de solução de NPs que cada sensor continha (1 ou 2 gotas de 2 μ L cada) e o espaçamento dos sensores no qual a solução foi depositada (50, 100, 150 μ m)

Número de gotas	Espaçamento (μ m)	I_0 (A)	R_0 (Ω)	$(I-I_0)/I_0$	I_{max} (A)
2	50	$1,25 \times 10^{-8}$	$4,00 \times 10^8$	750,5	$9,37 \times 10^{-6}$
1	100	$1,13 \times 10^{-6}$	$4,42 \times 10^6$	308,3	$4,04 \times 10^{-4}$
2	100	$1,12 \times 10^{-6}$	$4,46 \times 10^6$	290,1	$3,57 \times 10^{-4}$
1	150	$2,98 \times 10^{-7}$	$1,68 \times 10^7$	1385,9	$4,55 \times 10^{-4}$

2	150	$2,97 \times 10^{-8}$	$1,68 \times 10^8$	1504,6	$5,44 \times 10^{-5}$
---	-----	-----------------------	--------------------	--------	-----------------------

Tabela 6-Resultados obtidos dos testes dos sensores em substrato de Parileno-C

Estudando a tabela apresentada é possível observar que o sensor com espaçamento de 50 μm e 2 gotas de solução de NPs de ZnO apesar de não ter sido o sensor que apresenta menor sensibilidade à presença de luz UV, não conseguiu obter um valor máximo de corrente elétrica gerada na mesma ordem de grandeza dos sensores em estudo. Este fator associado ao facto de ser o sensor cujo fabrico envolvia maior número de complicações, dado que quanto menor for o espaçamento mais difícil se torna conseguir elétrodos que não estejam em curto-circuito devido à solução de erosão de alumínio, levou a que este tipo de configuração de sensor não seja escolhida para o protótipo final e que, portanto, não seria mais estudada em futuros testes.

Os três sensores que melhores resultados obtiveram foram os de uma e duas gotas com elétrodos de espaçamento de 100 μm e o sensor com duas gotas e com elétrodos de 150 μm de espaçamento. Os dois sensores com elétrodos de 100 μm de espaçamento estabilizaram em valores entre 0,35 mA e 0,41 mA, ficando, portanto, na mesma gama de valores que foi obtido nos testes desta solução em substrato de vidro (apresentados na Figura 25).

A amostra que melhor resultados obteve foi a amostra que continha uma gota de solução de ZnO-NPs depositada num sensor com elétrodos de 150 μm de espaçamentos. Para este sensor os valores de corrente estabilizaram na ordem de 0,45 mA, o que é 0.1 mA superior em comparação com os resultados dos outros dois sensores com elétrodos de espaçamento de 100 μm .

Após esta análise de resultados procedeu-se ao processo de encapsulamento da bolacha de silício e o posterior processo de *Dry Etching*.

4.2.2 Testes após encapsulamento

De seguida testaram -se os sensores UV, de modo a perceber se a sensibilidade à luz UV alterava após se efetuar o encapsulamento.

Na Figura 29 é possível observar os resultados obtidos após o encapsulamento dos sensores.

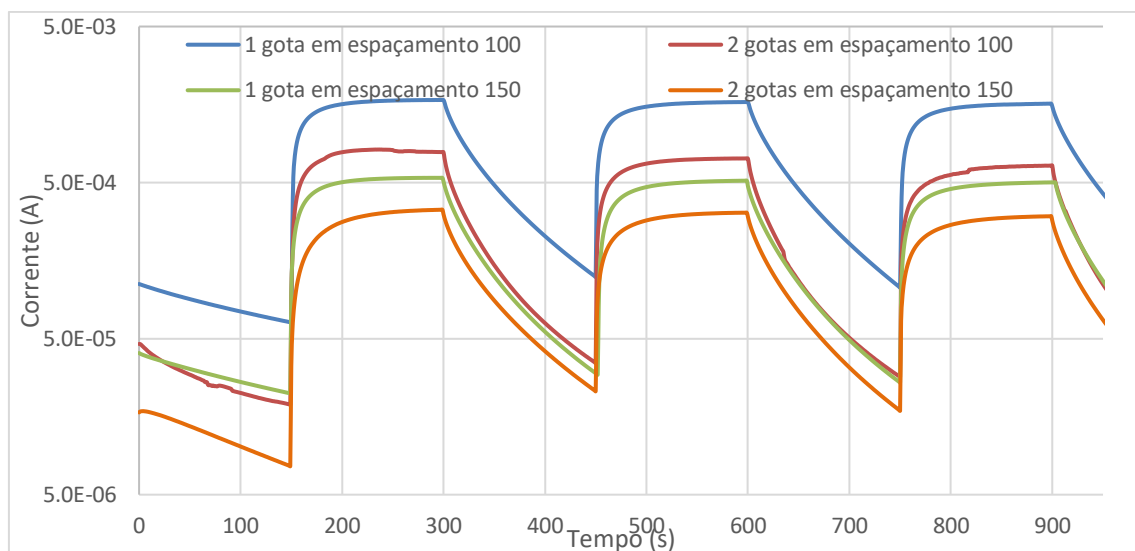


Figura 29-Comparação dos diferentes resultados após o encapsulamento

Como é possível observar na Figura 29 e na Tabela 7, todos os sensores contemplados no teste aumentaram o seu valor de corrente máxima em relação aos resultados que tinham sido obtidos antes do encapsulamento presentes na Figura 28. Aumentou também, o valor de corrente no qual estabilizaram à exceção do sensor que continha uma gota de ZnO em elétrodos de espaçamento de 150 µm. No entanto é também possível observar que, enquanto o valor máximo de corrente gerada aumentou, o valor de sensibilidade à luz UV, dado pela condição, $(I - I_0) / I_0$, diminuiu drasticamente. Este fenómeno está, provavelmente, relacionado com o efeito do encapsulamento e a redução da quantidade de oxigénio presente.

Número de gotas	Espaçamento (µm)	I_0 (A)	R_0 (Ω)	$(I - I_0) / I_0$	I_{max} (A)
1	100	$3,41 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^4$	3,34	$1,69 \times 10^{-3}$
2	100	$1,07 \times 10^{-4}$	$4,67 \times 10^5$	4,95	$8,14 \times 10^{-4}$
1	150	$9,35 \times 10^{-5}$	$5,35 \times 10^4$	3,92	$5,36 \times 10^{-4}$
2	150	$5,87 \times 10^{-5}$	$8,65 \times 10^4$	3,62	$3,35 \times 10^{-4}$

Tabela 7-Testes feitos em sensores após o encapsulamento

O maior incremento de corrente elétrica após a exposição à luz UV ocorreu nos sensores de espaçamento de 100 µm e com 2 gotas de solução de ZnO-NPs. Esta amostra foi também a que obteve menor valor de resistência de base, R_0 . Contudo o valor mais elevado de corrente foi obtido pelo sensor que continha 1 gota de solução e espaçamento de 100 µm.

No que toca à sensibilidade que os sensores possuíam à exposição a luz UV o sensor que se destacou foi o de espaçamento no valor de 100 µm e que continha 2 gotas, com um valor de 4.95 enquanto os outros três sensores obtiveram valores entre 3 e 4.

Após se efetuarem estes testes procedeu-se ao processo de *Peel-off*, no qual o sensor é “libertado” da bolacha de silício.

4.2.3 Testes após *Peel-off*

Após se efetuar o *Peel-off* foram feitas novas medições da sensibilidade dos sensores à exposição UV.

Com base nos resultados observados na Figura 29 foi também decidido que apenas os elétrodos com espaçamento de 100 μm seriam testados nesta etapa, isto porque, foram os que nos testes anteriores obtiveram melhores resultados.

A Figura 30 ilustra o resultado de ambos os sensores de 100 μm , sendo que desses dois sensores um tinha depositada uma gota da solução de ZnO-NPs e no outro tinham sido depositadas duas gotas (cada gota possuía um volume de 2 μL).

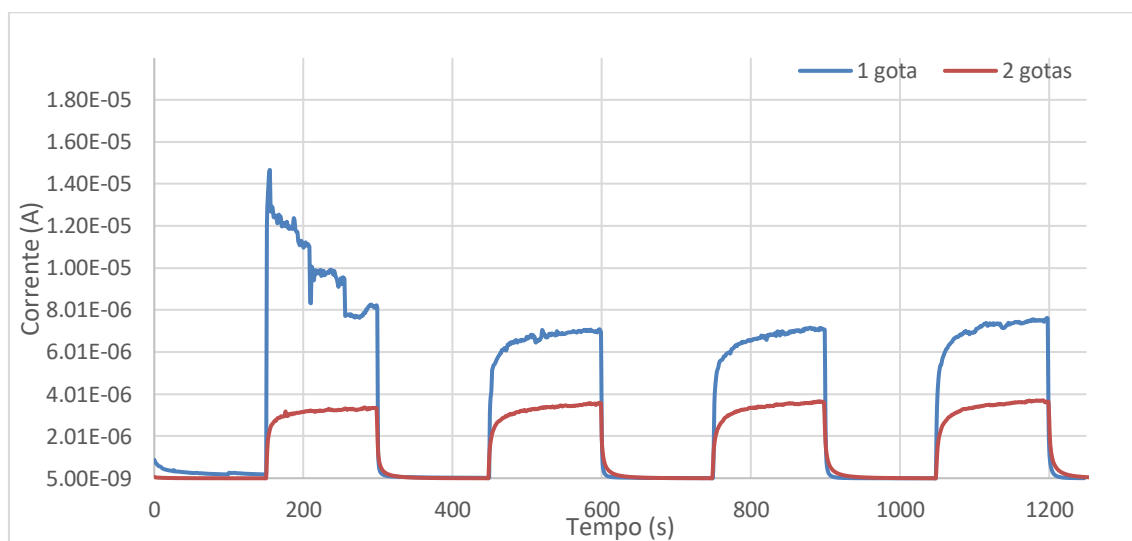


Figura 30-Resultados dos testes efetuados nos elétrodos de espaçamento de 100 μm após *Peel-Off*

Como é possível aferir pelo gráfico na Figura 30, os sensores continuam a funcionar, apesar do sensor estar depositado sobre uma camada ultrafina e flexível de Parileno-C.

Através deste gráfico prova-se que é possível fazer a fabricação de *skin-like sensors* de UV em Parileno-C.

Neste teste os sensores, ambos de espaçamento 100 μm , atingiram valores na ordem dos μA , sendo que o sensor onde apenas uma gota da solução de ZnO-NPs foi depositada estabilizou com corrente produzida em valores de 7,38 μA , apesar do seu pico de saturação ter atingido valores superiores a 14,4 μA . Enquanto que no sensor no qual tinham sido depositadas duas gotas de solução de ZnO não se verificou pico de saturação e o valor de corrente estável foi de 3,46 μA , o que é inferior ao resultado apresentado anteriormente.

Neste caso, ao contrário do que se verificou na Tabela 7, o sensor com o valor de sensibilidade mais elevado corresponde ao sensor que menor volume de solução de NPs de ZnO contém, ou seja, 2 μL (1 gota). Este sensor obteve um valor de sensibilidade de 67,3 enquanto o outro sensor que continha 4 μL (2 gotas) de solução de NPs de ZnO obteve apenas 44,3. Esta sensibilidade à semelhança de todas as tabelas apresentadas anteriormente é dada pela condição $(I-I_0)/I_0$.

Número de gotas	Espaçamentos (μm)	I_0 (A)	R_0 (Ω)	$(I-I_0)/I_0$	I_{max} (A)
1	100	$1,11 \times 10^{-7}$	$4,50 \times 10^7$	67,3	$1,47 \times 10^{-5}$
2	100	$7,16 \times 10^{-8}$	$6,98 \times 10^8$	44,3	$3,71 \times 10^{-6}$

Tabela 8-Resultado de testes após Peel-off

Como é possível observar pelos valores apresentados na Tabela 7 e na Tabela 8 os valores de corrente elétrica diminuíram após o processo de *Peel-off*, para além disto verificou-se também um aumento do valor de resistência de base registado nos sensores. Através da análise do gráfico da Figura 30 e da Tabela 8 é possível concluir que o valor de corrente máxima foi de 14,7 μA . Este valor deu-se pico de saturação (pico inicial), portanto decidiu-se excluir o mesmo da análise, e, portanto, o segundo valor máximo de corrente registado deu-se no mesmo sensor, 100 μm e 1 gota de solução de ZnO, sendo esse valor de 8,09 μA .

Apesar destes resultados serem muito positivos e se confirmar a possibilidade de se produzirem sensores UV em Parileno-C, a sensibilidade à luz UV após o encapsulamento e *Peel-off* diminui significativamente como a Figura 31 demonstra.

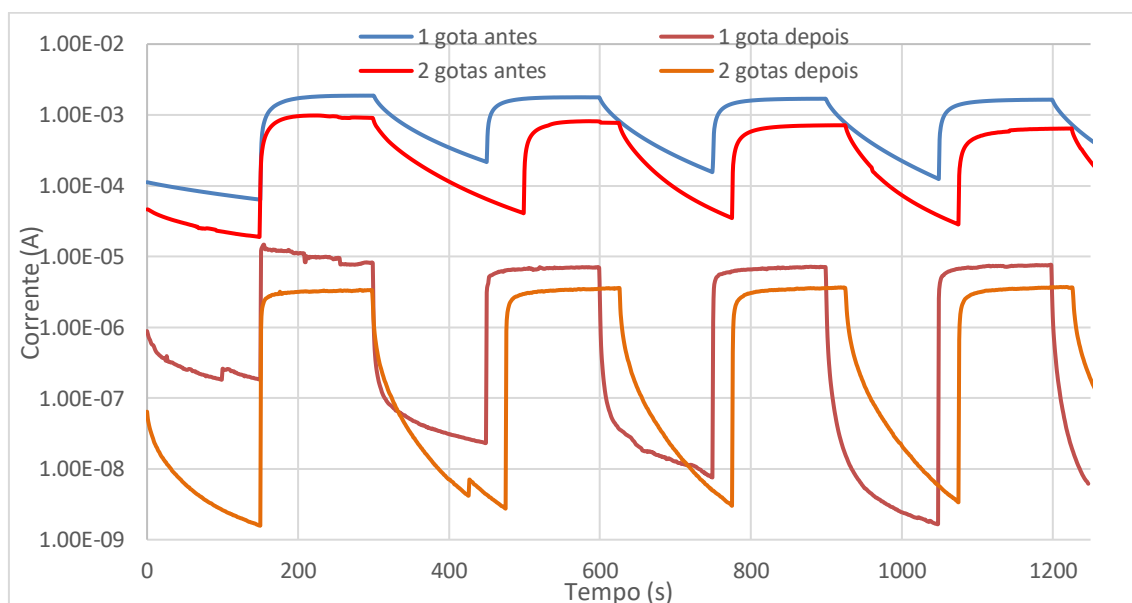


Figura 31-Comparação de valores de corrente antes e depois do procedimento de encapsulamento e Peel-off

Na Figura 31 é possível observar os valores produzidos pelos dois sensores que foram escolhidos como os ótimos (1 gota (2 μL), espaçamento 100 μm e 2 gotas (4 μL), espaçamento 100 μm) durante os testes antes e depois do encapsulamento e do *Peel-off*.

Como é possível observar através da comparação dos valores obtidos pelos sensores após o encapsulamento e após o *Peel-off*, estes diferem em quase três ordens de grandeza, uma diferença de 14,0 mA nos sensores de apenas uma gota e de 47,6 mA no caso dos sensores com duas gotas, no que toca ao valor de corrente máxima atingida, o que significa que ao se remover o substrato de silício, e apenas se fica com o Parileno-C como substrato, a capacidade de condução elétrica do sensor diminui bastante.

Um fator importante é que previamente ao *Peel-off* o silício mantinha o Parileno esticado, maximizando assim a área de ZnO exposta ao UV e impedindo dobras que afetam a resistência

do sensor à passagem de corrente. Apesar desta diminuição de magnitude dos resultados, estes, encontram-se na ordem das dezenas de μA , o que é maior do que os resultados obtidos nas medições de nanofios e de ZnO waste. Estes resultados podem ainda ser otimizados através de um estudo dos efeitos do encapsulamento na amostra e a possível extensão desses efeitos após o *Peel-off*.

Os testes acima descritos foram efetuados nos sensores indicados na Figura 32, onde se conseguem ver os sensores produzidos depositados em Parileno-C.

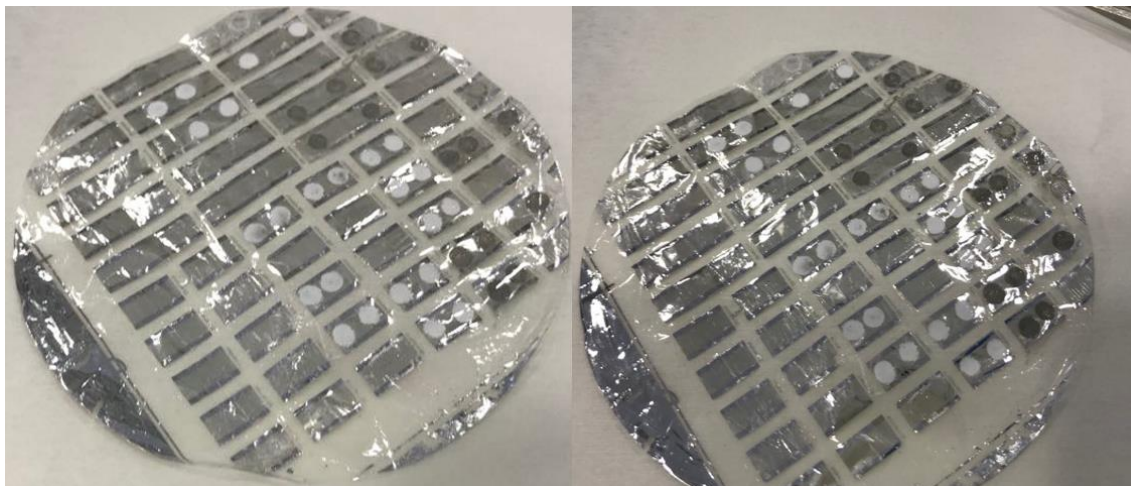


Figura 32-Sensores após o Peel-Off

4.3 SENSIBILIDADE DO SENSOR UV

Por fim decidiu-se testar a sensibilidade dos sensores antes do encapsulamento e depois do encapsulamento e depois do *Peel-off*, ou seja, averiguar quais os valores mínimos de potência da luz UV que provocam resposta por parte dos sensores. Foi ainda efetuado um teste no simulador solar para saber se a potência dos raios UV provenientes do Sol que atingem a superfície terrestre é suficiente para se obter resposta por parte dos sensores.

4.3.1 Testes de sensibilidade

O teste de sensibilidade consistiu no aumento progressivo da corrente usada na produção da luz UV (variação da potência do LED) até se registar um aumento do valor de corrente mínimos. No caso do teste antes do encapsulamento este valor foi 10 μA enquanto no caso do teste após o encapsulamento e o *Peel-off* este valor foi de 1 μA .

Este teste foi efetuado duas vezes, uma antes do encapsulamento e uma após o encapsulamento e *Peel-off*. Os elétrodos testados foram os de espaçamento de 150 μm , isto porque, apesar de não serem os que melhor resultado obtiveram (os de 100 μm foram superiores), no que toca a valores máximos de corrente atingida, foram os que registaram um

valor de sensibilidade, dada pela condição $(I-I_0)/I_0$, mais favorável e os que os resultados foram os mais estáveis.

O gráfico apresentado na Figura 33 contém ambos os resultados dos testes mencionados previamente. Para uma mais fácil compreensão os valores de resistência foram normalizados segundo a equação:

$$R_{norm} = \frac{R}{R_0} \tag{1}$$

Neste caso R refere-se à resistência medida no instante e R0 refere-se ao valor de resistência quando o LED UV se encontrava desligado.

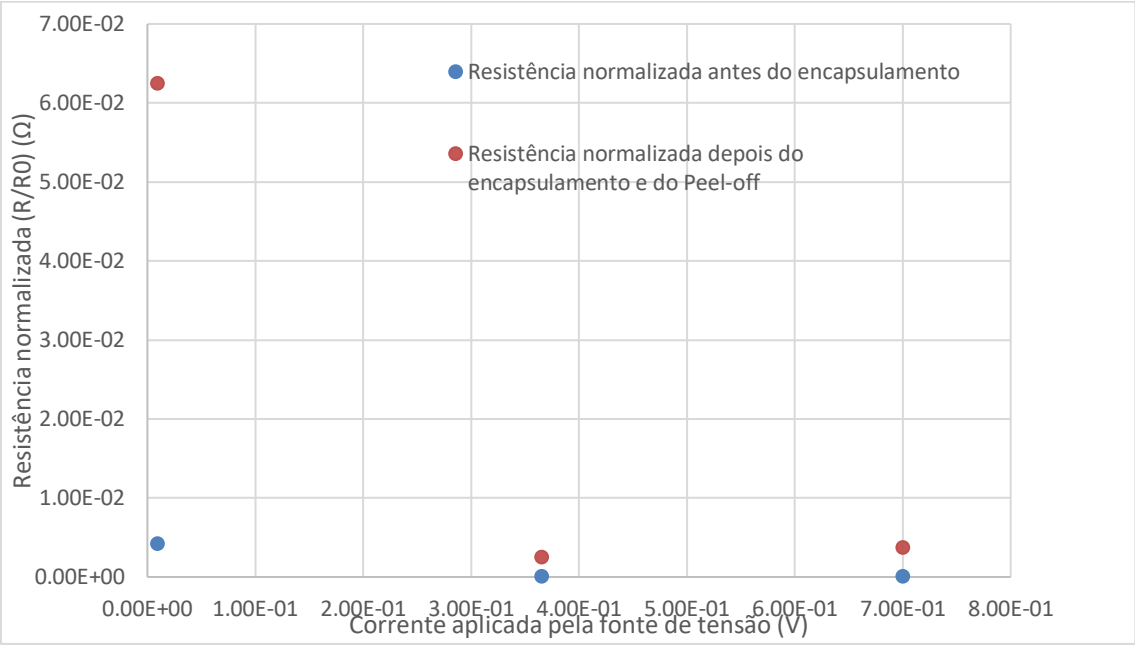


Figura 33-Resistência normalizada dos sensores antes de se fazer o encapsulamento e após o encapsulamento e o Peel-off

É possível observar que a resistência antes do encapsulamento era bastante mais reduzida do que após o encapsulamento e *Peel-off*. Tal pode ter como provável motivo o aparecimento de certas dobras no sensor após este processo. O Parileno-C que compõe o substrato e o encapsulamento do sensor é bastante flexível. Devido a este fator pode ocorrer um aumento da resistência do sensor à passagem de corrente elétrica (Tabela 9).

No entanto ambos os sensores apresentam o mesmo comportamento no que toca à sensibilidade. Na Tabela 9 encontram-se ilustrados os valores obtidos nos testes.

Corrente na fonte do LED (mA)	Resistência normalizada no sensor (Ω)	
	Antes do encapsulamento	Depois do <i>Peel-off</i>
9.00	$4,20 \times 10^{-3}$	$6,25 \times 10^{-2}$
365	$1,04 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-3}$
700	$9,31 \times 10^{-5}$	$3,77 \times 10^{-3}$

Tabela 9-Valores de resistência registados durante a exposição à luz UV antes do encapsulamento e após o Peel-off

Na tabela apresentada conclui-se que existe, por norma, sempre uma ordem de grandeza de diferença entre as resistências registadas antes e depois. A explicação deste acontecimento já

foi referida acima, sendo ela provável a existência de dobras devido ao procedimento do *Peel-off*.

4.3.2 Teste de simulador solar

O teste em que se recorreu ao simulador foi realizado para se conseguir averiguar o funcionamento do sensor quando exposto à luz proveniente do Sol, ou seja, este teste serviu para se averiguar se o sensor funcionava com a radiação que atinge a superfície terrestre.

Neste teste o sensor esteve exposto a uma luz idêntica à que nos chega do Sol, enquanto se aumentava a tensão aplicada no sensor. Os resultados apresentados na Figura 34 estão representados segundo corrente produzida em ordem à tensão aplicada.

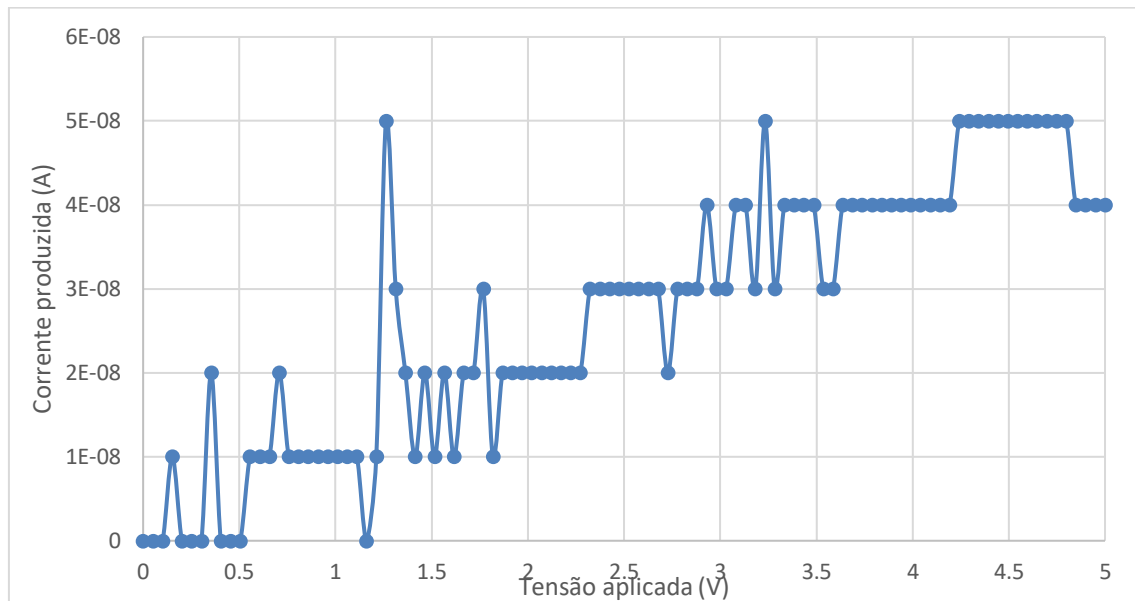


Figura 34-Resultado do teste do simulador solar

Como é possível concluir pelos resultados apresentados, o sensor para uma tensão superior a 0.50 V apresenta valores de corrente no intervalo dos 10 nA e 50 nA. Sinal este, que apesar de presente se encontra na ordem dos 50 nA nas melhores medições, o que significa que apesar de com o LED utilizado nas medições anteriores se terem obtido resultados na ordem dos μA , a luz solar em princípio não conseguirá atingir essa ordem de grandeza. O LED utilizado atuava no comprimento de onda de valor $\lambda=365\text{ nm}$, o que correspondia à radiação do tipo UV-B.

Isto porque o LED apesar de apresentar uma potência inferior à do Sol, (0.11 sois enquanto o Sol tem 1 sol), esta potência está toda referente ao comprimento de onda a que o ZnO que compõe o sensor apresenta resposta, enquanto que a potência que chega à superfície terrestre proveniente do Sol é superior mas encontra-se distribuída por um maior intervalo de comprimentos de onda o que quer dizer que a percentagem dessa potência total que se refere ao intervalo de comprimentos de onda para os quais o ZnO é sensível é bastante menos que no caso do LED.

5 CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO

O objetivo deste trabalho foi a produção e otimização de sensores UV em Parileno-C. A produção destes sensores utilizando ZnO foi estudada durante o presente projeto e a otimização dos sensores foi feita através da interpretação dos resultados apresentados no capítulo anterior.

Para se obter esta otimização foram analisados vários tipos de ZnO (*waste*, NWs e NPs), a sua quantidade, passando também pelo uso de diferentes elétrodos, substratos, intensidades de corrente.

Durante o projeto, observou-se que todos os três tipos de ZnO utilizados respondiam à exposição à luz UV. Ao se fazer a comparação entre os três, concluiu-se que o ZnO do tipo NPs foi o que melhor resultado produziu.

Foi, também, possível aferir que ambos os processos de encapsulamento e *Peel-off* tiveram grande influência nos resultados obtidos, sendo que um provocou um aumento da corrente máxima obtida nos mesmos enquanto o outro provocou uma diminuição, respetivamente.

Através dos resultados apresentados, a principal premissa deste trabalho foi respondida, provando-se que não só se conseguem fabricar sensores UV sobre Parileno, assim como estes são sensíveis à radiação emitida pelo Sol e que incide na superfície terrestre.

Apesar do trabalho feito, ainda se está longe de um protótipo funcional. É necessário otimizar ainda mais a fabricação dos sensores. É necessário também otimizar o processo de *Peel-off* para se conseguir evitar a redução dos valores de corrente elétrica atingida. Seria também importante efetuar um estudo detalhado do efeito que o Parileno-C tem na condução elétrica, porque como se observou nos resultados, após a adição de Parileno-C a corrente elétrica aumentava e diminuía, dependendo da fase do projeto, variando quantidade de Parileno-C e observando os seus efeitos na corrente.

Num passo mais à frente ainda será necessário criar um sistema no mesmo substrato que consiga medir estas diferenças mesmo sendo a uma escala de μA e que as transmita por uma aplicação que faça o processamento da informação e por fim apresentar ao utilizador o nível de radiação UV ao qual está exposto.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] S. C. Systems, "PARYLENE PROPERTIES," p. 46278, 2019.
- [2] M. Lin *et al.*, "Flexible polymer device based on parylene-C with memory and temperature sensing functionalities," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 8, pp. 1–9, 2017.
- [3] I. de O. Martins, "Parylene C as substrate , dielectric and encapsulation for flexible electronics applications," Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2017.
- [4] Parylene Engineering, "Why Use Parylene? - Parylene Engineering." [Online]. Available: http://www.paryleneengineering.com/why_use_parylene.htm. [Accessed: 28-Jul-2019].
- [5] S. Horn, "What is Parylene used for?" [Online]. Available: <https://blog.paryleneconformalcoating.com/what-is-parylene-used-for>. [Accessed: 28-Jul-2019].
- [6] V. C. Caniça, "Development of sensors in ultrathin membranes of Parylene C," Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [7] A. Dhar, J. C. Loach, P. J. Barton, J. T. Larsen, and A. W. P. Poon, "Low-background temperature sensors fabricated on parylene substrates," *J. Instrum.*, vol. 10, no. 12, 2015.
- [8] E. Meng, P. Y. Li, and Y. C. Tai, "A biocompatible Parylene thermal flow sensing array," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 144, no. 1, pp. 18–28, 2008.
- [9] M. (LiveScience) Dahr, "What Causes Skin Tags?," *LiveScience.com*, 2014. [Online]. Available: <http://www.livescience.com/42950-what-causes-skin-tags.html>. [Accessed: 29-Aug-2019].
- [10] Mayo Clinic, "Skin cancer - Symptoms and causes - Mayo Clinic," *Mayo Clinic*, 2016. [Online]. Available: <https://www.mayoclinic.org/diseases-conditions/skin-cancer/symptoms-causes/syc-20377605>. [Accessed: 29-Aug-2019].
- [11] Eletronic Designs, "What's the Difference Between Resistive and Capacitive Touchscreens?" [Online]. Available: <https://www.electronicdesign.com/displays/what-s-difference-between-resistive-and-capacitive-touchscreens>. [Accessed: 15-Sep-2019].
- [12] NewHavenDisplay, "Resistive VS Capacitive touch panel technology :"
- [13] "A model for induction of skin cancer by UV CT or CCTT changes, were... | Download Scientific Diagram." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/A-model-for-induction-of-skin-cancer-by-UV-CT-or-CCTT-changes-were-found-out-of-fifteen_fig2_13884247. [Accessed: 26-Jul-2019].
- [14] Silicon Labs, "Silicon Labs Unveils First Digital UV Index Sensors | Business | Feb 2014 | Photonics.com," 2014. [Online]. Available: https://www.photonics.com/Articles/Silicon_Labs_Unveils_First_Digital_UV_Index/a55824. [Accessed: 28-Jul-2019].

- [15] Silicon Labs, "Adding UV Sensing to Wearable s & Consumer Applications."
- [16] L'Oréal and La Roche-Posay, "L'Oréal Advances its Commitment to Promoting Sun Safety with La Roche-Posay UV Sense, the First Battery-Free Wearable Electronic UV Sensor - L'Oréal Group." [Online]. Available: <https://www.lorealusa.com/media/press-releases/2018/january/uv-sense>. [Accessed: 28-Jul-2019].
- [17] L'Oréal and La Roche-Posay, "My Skin Track UV : a battery-free wearable sun safety sensor by La Roche-Posay - L'Oréal Group," 2018. [Online]. Available: <https://www.loreal.com/media/news/2018/nov/my-skin-track-uv>. [Accessed: 28-Jul-2019].
- [18] F. A. Kröger and H. J. Vink, "The Origin of the Fluorescence in Self-Activated ZnS, CdS, and ZnO," *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 2, pp. 250–252, Feb. 1954.
- [19] S. S. Hullavarad, N. V. Hullavarad, P. C. Karulkar, A. Luykx, and P. Valdivia, "Ultra violet sensors based on nanostructured ZnO spheres in network of nanowires: a novel approach," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 161–167, Mar. 2007.
- [20] S. S. Hullavarad and N. V. Hullavarad, "Electrical and Optical Properties of Multi-Shaped ZnO Micro and Nanostructures: Shape Dependence Sensitivity," in *2008 8th IEEE Conference on Nanotechnology*, 2008, pp. 44–47.
- [21] R. E. Marotti, P. Giorgi, G. Machado, and E. A. Dalchiele, "Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2356–2361, 2006.
- [22] J. E. Derry, W. M. McLean, and J. B. Freeman, "A study of the percutaneous absorption from topically applied zinc oxide ointment.," *JPEN. J. Parenter. Enteral Nutr.*, vol. 7, no. 2, pp. 131–5.
- [23] "Zinc Oxide – Properties, Applications and the Future for ZnO." [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5818>. [Accessed: 15-Aug-2019].
- [24] A. Samouco, A. C. Marques, A. Pimentel, R. Martins, and E. Fortunato, "Laser-induced electrodes towards low-cost flexible UV ZnO sensors," *Flex. Print. Electron.*, vol. 3, no. 4, p. 044002, 2018.
- [25] A. Pimentel, S. H. Ferreira, D. Nunes, T. Calmeiro, R. Martins, and E. Fortunato, "Microwave synthesized ZnO nanorod arrays for UV sensors: A seed layer annealing temperature study," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 4, 2016.
- [26] T. Zhai *et al.*, "A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors," *Sensors*, vol. 9, no. 8, pp. 6504–6529, 2009.
- [27] HyperPhysics, "Electromagnetic Spectrum." [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/ems3.html>. [Accessed: 18-Aug-2019].
- [28] W. H. Organization, "WHO | UV radiation," *WHO*, 2016. [Online]. Available: <https://www.who.int/uv/faq/whatisuv/en/index2.html>. [Accessed: 28-Jul-2019].
- [29] GreenFacts, "Glossary: Ultraviolet radiation." [Online]. Available: http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/glossary/tuv/uv-radiation.htm. [Accessed: 28-Jul-2019].
- [30] A. Khorsand Zak, R. Razali, W. H. Abd Majid, and M. Darroudi, "Synthesis and

- characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 6, no. 1, pp. 1399–1403, 2011.
- [31] S. Talam, S. R. Karumuri, and N. Gunnam, “Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles,” *ISRN Nanotechnol.*, vol. 2012, pp. 1–6, 2012.
 - [32] A. Pimentel, A. Samouco, D. Nunes, A. Araújo, R. Martins, and E. Fortunato, “Ultra-fast microwave synthesis of ZnO nanorods on cellulose substrates for UV sensor applications,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 11, pp. 4–10, 2017.
 - [33] I. Syed, S. Garg, and P. Sarkar, “Entrapment of essential oils in hydrogels for biomedical applications,” in *Polymeric Gels*, Elsevier Ltd, 2018, pp. 125–141.
 - [34] R. F. Bunshah, *HANDBOOK OF DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR FILMS AND COATING - Science, Technology and Applications (2nd Edition)*. 1994.
 - [35] S. C. Systems, “PDS 2010 LABCOTER™ 2 Parylene Deposition System Operator ’ s Manual,” *Coating*, vol. Manual, 2010.
 - [36] “PVD System Illustration.png (422×411).” [Online]. Available: <http://www.semicore.com/images/photos/thermal-evaporation-process.png>. [Accessed: 21-Mar-2019].
 - [37] U. of Florida, “Wet and Dry Etching Theory,” 2019.
 - [38] Thierry Corporation, “Dry Etching (Plasma Etching) and Wet Etching & Advantages and Disadvantages of Dry Etching (Plasma Etching) and Wet Etching,” 2016. [Online]. Available: <https://www.thierry-corp.com/plasma/knowledge/dry-etching-and-wet-etching/>. [Accessed: 30-Jul-2019].
 - [39] “Polydimethylsiloxane - American Chemical Society.” [Online]. Available: <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/p/polydimethylsiloxane.html>. [Accessed: 30-Jul-2019].
 - [40] SIGMA-ALDRICH, “Product specification,” *Build. Res. Inf.*, vol. 21, no. 1, pp. 21–22, 1993.
 - [41] P. Hauser, “Fabric Finishing,” in *Textiles and Fashion*, U. North Carolina State University, Raleigh, NC, Ed. Elsevier Ltd, 2014, pp. 459–473.
 - [42] Keysight Technologies, “4155C Semiconductor Parameter Analyzer [Obsolete] | Keysight (formerly Agilent’s Electronic Measurement).” [Online]. Available: <https://www.keysight.com/en/pd-153734-pn-4155C/semiconductor-parameter-analyzer?cc=PT&lc=eng>. [Accessed: 31-Jul-2019].
 - [43] THORLABS, “Fiber-Coupled LED,” 2018.

